

# Untersuchungen zur Carboreduktion und Carboiodierung titanoxidhaltiger Edukte sowie zur Trennung von Iodidgemischen durch Sublimation

---

– Dissertation –

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
Philipp Schlender  
aus Burgstädt

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

04. Juli 2014

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Dieter Kaufmann

Hauptberichterstatter:

Prof. Dr. rer. nat. Arnold Adam

Mitberichterstatterin:

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Mimoza Gjika

# Eidesstattliche Erklärungen

---

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal-Zellerfeld, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Philipp Schlender

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal-Zellerfeld, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Philipp Schlender



# Inhaltsverzeichnis

---

Eidesstattliche Erklärungen .....	3
Inhaltsverzeichnis .....	5
Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis .....	7
1 Einleitung.....	9
1.1 Titan.....	9
1.2 Titanhaltige Erze .....	9
1.3 Industrielle Herstellung von Titan .....	11
2 Vorbetrachtungen .....	14
2.1 DFG Forschergruppe 1372.....	14
2.2 Teilprojekt 4 „Carboiodierung“ .....	16
2.3 Titanhalogenide.....	18
2.4 Carboreduktion .....	19
2.5 Carbohalogenierung.....	19
2.6 Sublimation und ihre Anwendung als Trennverfahren .....	19
2.7 Kostenabschätzung.....	25
2.8 Experimentelles Vorgehen .....	25
2.9 Thermochemische Modellrechnungen mit FactSage™ .....	27
3 Literaturrecherche und Stand der Technik .....	28
3.1 Carbohalogenierung .....	28
3.2 Reduktionsreaktionen von Titandioxid und Ilmenit mit C, CO, bzw. H <sub>2</sub> .....	31
3.3 Iodierung .....	35
3.4 Sublimation und fraktionierte Sublimation.....	37
4 Experimenteller Teil .....	45
4.1 Eingesetzte Edukte .....	45
4.2 Analysemethoden .....	45
4.3 Reduktion von titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial .....	57
4.4 Bestimmung der Oberfläche durch Physisorption .....	88
4.5 Einschritt-Reaktion zwischen titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial, Kohlenstoff und Iod .....	91
4.6 Trennung von Iodiden durch Sublimation.....	100
5 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse .....	112
5.1 Reduktionsexperimente .....	112
5.2 Einfluss der Oberfläche .....	113
5.3 Carboiodierungsexperimente.....	114
5.4 Sublimationsexperimente .....	118
6 Ausblick .....	121
6.1 Grundlagen der Carboreduktion und Carboiodierung von titanhaltigen Ausgangsstoffen .....	121
6.2 Zukunft des angedachten Herstellungsweges.....	123
7 Zusammenfassung.....	125
8 Quellennachweis .....	126
8.1 Literaturquellen.....	126
9 Anhang .....	129
9.1 Tabellenverzeichnis .....	129
9.2 Abbildungsverzeichnis .....	131
10 Schlusswort .....	133
Lebenslauf .....	135



# Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

Abkürzungen		Einheiten		Formelzeichen	
Abb.	Abbildung	Å	Ångström	eq	Äquivalente
bzw.	beziehungsweise	atm	Atmosphären	h	Höhe
ca.	circa	bar	Bar	l	Länge
Kap.	Kapitel	°C	Grad Celsius	m	Masse
RT	Raumtemperatur	cm	Zentimeter	M	molare Masse
Tab.	Tabelle	cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter	n	Stoffmenge
ZT	Zieltemperatur	g	Gramm	p	Druck
		h	Stunde(n)	V	Volumen
(g)	gasförmig	K	Kelvin		
(l)	flüssig	kg	Kilogramm	$\lambda$	Wellenlänge
(s)	fest	L	Liter	$\theta$	Beugungswinkel
(ss)	feste Lösung	min	Minute(n)	$\rho$	Dichte
		mol	Mol		
%	von Hundert	s	Sekunde(n)	$\varnothing$	Durchmesser
		t	Tonne(n)		
		Vol.-%	Volumen-%		
		Gew.-%	Gewichts-%		





# 1 Einleitung

## 1.1 Titan

Titan und Titanlegierungen sind gut geeignete Werkstoffe für den Bau von Flugzeugrümpfen, Düsentriebwerken und chemischen Anlagen. Darüber hinaus gibt es viele Nischenanwendungen wie zum Beispiel für Sportartikel (Fahrradrahmen, Schekel zum Klettern) oder in der Medizin (Operationsbesteck, Prothetik, Titanplatten und -schrauben zur Knochenstabilisierung). Dieses Leichtmetall zeichnet sich durch seine Korrosionsbeständigkeit und seine Duktilität aus. Hinzu kommen sein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient und der hohe Schmelzpunkt (siehe Tab. 1).

**Tab. 1 physikalische Eigenschaften von Titan**

Eigenschaft	Wert
Dichte <sup>[1]</sup>	4,50 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt <sup>[2]</sup>	1667 °C
Siedepunkt <sup>[2]</sup>	3285 °C
elektrische Leitfähigkeit <sup>[2]</sup>	$2,38 \cdot 10^6$ S/m
thermische Leitfähigkeit <sup>[1]</sup>	22 W/m·K
thermischer Ausdehnungskoeffizient <sup>[1]</sup>	$8,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K

Titan findet unter anderem Verwendung im Schiffs- und Flugzeugbau, für Anlagen in der chemischen Industrie, dem Automobilbau, Dachverkleidungen und als biokompatibler Werkstoff für Implantate und Operationsbesteck. Als konkrete Beispiele seien der Rumpf des Überschall-Flugzeuges Lockheed SR 71, der zu 85 % aus einer Titanlegierung besteht, oder das blau anodisierte Titandach des Kyushu National Museum in Japan genannt.

## 1.2 Titanhaltige Erze

Titan zählt zu den häufiger vorkommenden Elementen und steht mit einem Anteil 0,41 Gew.-% an der Erdkruste an zehnter Stelle hinter Magnesium und Wasserstoff. Aluminium und Eisen liegen mit 7,57 bzw. 4,70 Gew.-% an dritter und vierter Stelle (siehe Tab. 2).<sup>[3]</sup> Es ist in der Natur nie gediegen, sondern in oxidischen Verbindungen zu finden.

Häufige in titanhaltigen Erzen vorkommende Mineralien sind die drei Oxid-Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit (alle TiO<sub>2</sub>), sowie Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>), Perowskit (CaTiO<sub>3</sub>), Titanit (CaTiO[SiO<sub>4</sub>]) und Leucoxen (Mineralgemenge, hauptsächlich Anatas, Rutil, Ilmenit). Lagerstätten dieser Erze finden sich weltweit, allerdings selten mit hohen Konzentrationen an Titan.<sup>[4][5][6][7]</sup> Lediglich der Abbau von Rutil und Ilmenit hat wirtschaftliche Bedeutung. Aus ihnen wird hauptsächlich hochreines Titandioxid hergestellt. Nur etwa 5 % des abgebauten Ilmenits und Rutils werden zur Herstellung von Titan genutzt.<sup>[8]</sup>

**Tab. 2 Elementanteile an der Erdkruste<sup>[3]</sup>**

Rang	Element	g/kg Erdkruste
1	O	495,0
2	Si	258,0
3	Al	75,7
4	Fe	47,0
5	Ca	33,8
6	Na	26,3
7	K	24,1
8	Mg	19,5
9	H	8,8
10	Ti	4,1

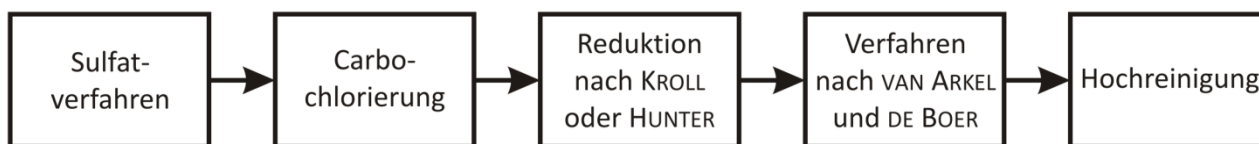
Titandioxid lässt sich wie erwähnt in drei Modifikationen finden. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form. Die metastabilen Modifikationen Anatas und Brookit wandeln sich beim Glühen ab etwa 900 °C in Rutil um. Während Brookit in einem orthorhombischen BRAVAIS-Gitter kristallisiert, bilden die für diese Arbeit wichtigen TiO<sub>2</sub>-Modifikationen Rutil und Anatas ein tetragonales BRAVAIS-Gitter aus. Sie unterscheiden sich aber im Aufbau ihrer Elementarzellen. Anatas liegt in einer kubisch-dichtesten Packung der Sauerstoffatome vor. Diese sind im Rutil hexagonal-dichtest gepackt. Die Oktaederlücken sind in beiden Modifikationen zur Hälfte mit Titanatomen gefüllt, sodass sich TiO<sub>6</sub>-Oktaeder bilden. Im Rutil ist jedes Oktaeder an gegenüberliegenden Kanten mit zwei anderen Oktaedern verknüpft. Jedes TiO<sub>6</sub>-Oktaeder im Anatas ist dagegen mit vier Oktaedern kantenverknüpft. Die Elementarzelle von Anatas beinhaltet vier Formeleinheiten, während die von Rutil nur zwei Formeleinheiten enthält.<sup>[9]</sup>

Durch Reduktionsreaktionen von Titandioxid, beispielsweise mit Titan, Wasserstoff oder Kohlenstoff, sind aber auch Titanoxide mit einer mittleren Oxidationsstufe von kleiner als vier synthetisierbar. So gibt es eine ganze Reihe von stöchiometrisch zusammengesetzten Oxiden mit der Summenformel Ti<sub>x</sub>O<sub>2x-1</sub>, in denen Titan mittlere Oxidationsstufen zwischen drei (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und fast vier (z. B. Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub>) einnimmt. Diese Oxide gehören, abgesehen von Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zu sogenannten MAGNELI-Phasen.<sup>[10][11]</sup> Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die sonst kantenverknüpften TiO<sub>6</sub>-Oktaeder in ihnen zu einem bestimmten Anteil flächenverknüpft vorliegen und sich dadurch das Titan-Sauerstoff-Verhältnis von 1 : 2 in Richtung 2 : 3 verändert. Die Oxide mit x < 11 konnten kristallographisch charakterisiert werden.<sup>[12]</sup> Titandioxide sind als Pulver weiß, während die eben genannten Oxide von schwarzer Farbe und elektrisch halbleitend sind. Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird über 200 °C sogar elektrisch leitend.

In seltenen Fällen lässt sich Titan auch in Form seines Carbides finden. Während es im Mineral Khamrabaevit zusammen mit Eisen und Vanadium als (Ti<sub>0,6</sub>V<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,1</sub>)C vorliegt, ist Honquii ein reines Titancarbid. Beide Mineralien haben auf Grund ihrer geringen Vorkommen keine wirtschaftliche Bedeutung.

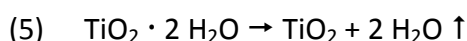
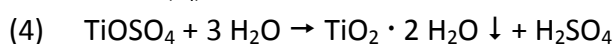
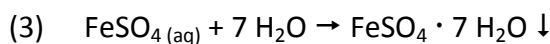
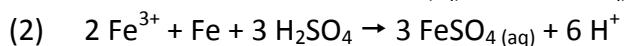
### 1.3 Industrielle Herstellung von Titan

Der etablierte Herstellungsprozess von Titan verläuft in fünf Hauptschritten, wobei jeder davon mehrere Teilschritte enthält (vgl. auch Kap. 2.2, Abb. 4, S. 16):

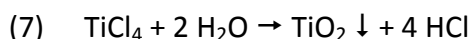
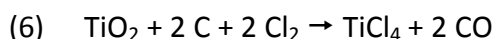


**Abb. 1 die fünf Teilschritte des etablierten Herstellungsprozesses**

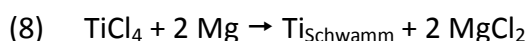
Als Ausgangsmaterial wird meistens Ilmenit verwendet. Dies muss zunächst in einem Reinigungsschritt so aufgearbeitet werden, dass der Titandioxid-Gehalt auf ca. 80 % steigt. Im ersten Schritt, dem Sulfatverfahren, wird das Ausgangsmaterial mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Dadurch wird das zweiwertige Eisen herausgelöst (1). Möglicherweise vorhandenes dreiwertiges Eisen wird durch Zugabe von Eisenschrott ebenfalls zu zweiwertigem Eisen reduziert (2). Durch Abkühlen und Impfen der schwefelsauren Lösung kristallisiert Eisensulfat als Grünsalz mit der Formel  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  aus (3), während Titanoxidsulfat in der Lösung verbleibt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und aufgekocht, wobei Titanoxidhydrat  $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (auch  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) als weißer Niederschlag entsteht (4). Nach mehreren Waschvorgängen wird der Niederschlag ausgeglüht und je nach Glühtemperatur Anatas oder Rutil erhalten (5).<sup>[13]</sup>



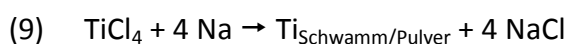
Zur weiteren Aufarbeitung wird das erhaltene Titandioxid mit Kohlenstoff und Chlorgas zu gasförmigem Titan(IV)-chlorid umgesetzt, das anschließend kondensiert und destilliert wird (6). Ist das gewünschte Produkt Weißpigment wird danach wieder hydrolysiert und geglüht (7).



Soll Titan hergestellt werden, wird das Titan(IV)-chlorid im KROLL-Prozess mit Magnesiummetall reduziert. Als Produkt wird Titanschwamm mit einer Reinheit von 95 – 99,7 % erhalten (8).<sup>[14]</sup>

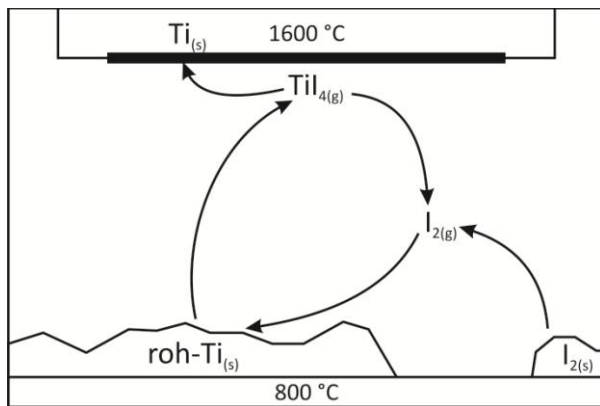
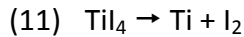
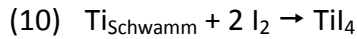


Alternativ dazu kann auch mit Natrium reduziert werden. Während dabei im HUNTER-Prozess ebenfalls Titanschwamm entsteht, wird im ARMSTRONG-Prozess Titanpulver erhalten (9).<sup>[15][16]</sup>



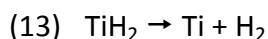
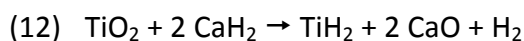
## 1 Einleitung

Im Verfahren nach VAN ARKEL und DE BOER wird dieser Titanschwamm bei 800 °C mit Iodgas zu Titan(IV)-iodid umgesetzt und an einem 1600 °C heißen Filament unter Abscheidung von kristallinem Titan und Rückgewinnung des Iodgases wieder thermolysiert (siehe (10), (11) und Abb. 2). Wegen der Kreislaufführung dieses Verfahrens werden hierbei keine stöchiometrischen Mengen an Iod benötigt. <sup>[17]</sup>



**Abb. 2 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

Als Alternative zur Carbochlorierung und der anschließenden Reduktion nach KROLL kommt das Hydrimet-Verfahren in Frage. Hier wird Titandioxid mit Calciumhydrid zu Titanhydrid umgesetzt, das bei ca. 700 °C thermisch zersetzt wird (Gleichungen (12) und (13)). Es entsteht Titanpulver, das Vorteile bei der späteren Verarbeitung zu Titan und Titanlegierungen bietet. Es muss nicht zermahlen werden, lässt sich unkompliziert sintern und kalt zu Titanfolien bzw. -blechen walzen. <sup>[18]</sup>



Zur Hochreinigung lassen sich nun noch Verfahren wie die Elektromigration oder das Zonenschmelzen anwenden, bei denen der Gehalt an Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich hinein reduziert werden kann.

Es gäbe viele weitere als die in Kap. 1.1, S. 9 genannten Anwendungsbereiche auch in Massensegmenten wie dem Karosseriebau, wenn sich Titan und Titanlegierungen kostengünstiger herstellen ließen. Titan konkurriert preislich vor allem mit dem wesentlich günstigeren Aluminium und konnte sich deshalb im Massensegment nicht durchsetzen. Während Aluminium-Ingots in den Vereinigten Staaten im Jahr 2012 ca. 2160 US\$/t kosteten, waren Titan-Ingots bzw. Titan-Schwamm erst für 11750 US\$/t zu erhalten (vgl. Tab. 3).

**Tab. 3 Preisentwicklung für Aluminium-Ingots und Titanschwamm zwischen 2008 und 2012<sup>[19]</sup>**

<b>Jahr</b>	<b>Aluminium (US\$/t)</b>	<b>Titanschwamm (US\$/t)</b>
<b>2008</b>	2675	15640
<b>2009</b>	1751	15580
<b>2010</b>	2294	10740
<b>2011</b>	2560	9930
<b>2012</b>	2160	11750

Dies sind allerdings nur etwa 30 % des tatsächlichen Endpreises von verarbeitbarem Titan, da der Titanschwamm je nach gewünschter Form und Reinheit des Endproduktes noch weiterverarbeitet werden muss. Neben Feinreinigungsverfahren wie dem Iodid-Verfahren nach VAN ARKEL und DE BOER verursacht die maschinelle Verarbeitung hohe Kosten und bis zu 90 % Ausschuss. Seit einigen Jahren wachsen daher die wissenschaftlichen Bestrebungen, neue Herstellungswege für Titan und Titanlegierungen zu finden und zu untersuchen. So wurden z. B. das elektrolytische FFC- oder das Hydrimet-Verfahren neu entwickelt.<sup>[20]</sup> Ein Problem haben die bisherigen Neuentwicklungen jedoch nicht gelöst, nämlich den hohen Energiebedarf und die daraus resultierenden hohen Herstellungskosten für Titan.

Im Jahr 2011 wurde die DFG-Forschergruppe 1372 „Prozessstufenminimierte Herstellung von Titan und Titanlegierungen“ ins Leben gerufen. Die sechs an ihr beteiligten Arbeitskreise haben sich als Aufgabe gesetzt, alternative und kostengünstigere Herstellungswege für Titan und Titanlegierungen zu entwickeln.

## 2 Vorbetrachtungen

---

### 2.1 DFG Forschergruppe 1372

An dieser Forschergruppe ist das Institut für Anorganische und Analytische Chemie (im Folgenden kurz IAAC) mit dem Teilprojekt 4 „Herstellung von hochreinem Titan durch Carboiodierung von Titanrohstoffen“ beteiligt. Das Teilprojekt umfasst sowohl die Carboiodierung titanhaltiger Rohstoffe zu Titan(IV)-iodid (4a) als auch die anschließende Reduktion (4b) zu hochreinem Titan mittels reduktiver Hydrierung.

Die weiteren Teilprojekte beschäftigten sich mit folgenden Themen:

#### **Teilprojekt 1 (Prof. Spitzer, Institut für Metallurgie, TU Clausthal):**

Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe durch modifizierte Erzeugung von Titanschlacke (1a), aluminothermische Reduktion (1b) und pfannenmetallurgische Raffination (1c).

#### **Teilprojekt 2 (Prof. Gock, Institut für Aufbereitung und Deponietechnik, TU Clausthal):**

Erzeugung synthetischer  $\text{TiO}_2$ -Niedrigtemperaturmodifikationen als Einsatzstoffe für die prozessstufenminimierte Titanmetallherstellung.

#### **Teilprojekt 3 (Prof. Friedrich, Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen):**

Pyrometallurgische Gewinnung von kostengünstigen Titanwerkstoffen durch kinetisch kontrollierte Feststoffaluminothermie (3a) und anschließende Raffination im Elektroschlackeumschmelzprozess (3b).

#### **Teilprojekt 5 (Prof. Aneziris, Institut für Keramik-, Glas- und Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg):**

Feuerfeste Komponenten und Schichten im System  $\text{CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mittels Gieß-, Press- und Flamspritzverfahren für die prozessstufenminimierte Herstellung von Titan und Titanlegierungen.

#### **Teilprojekt 6 (Prof. Schmid-Fetzer, Institut für Metallurgie, TU Clausthal):**

Thermochemische Modellierung der prozessstufenminierte Titangewinnung.

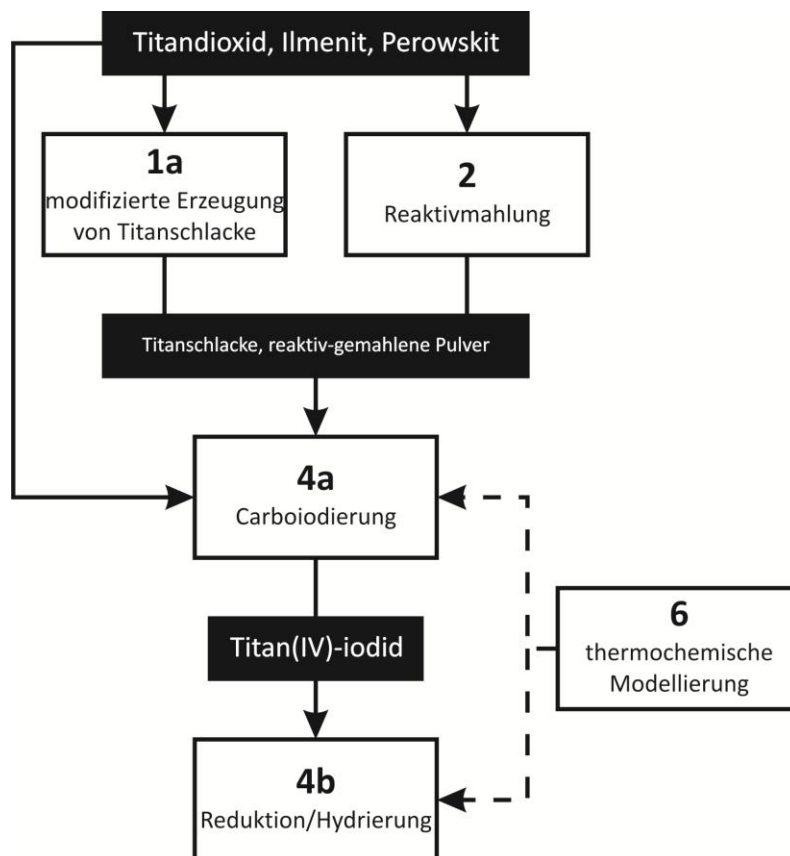
Die Teilprojekte 1a und 2 beschäftigen sich mit der Konditionierung der Rohstoffe. In Teilprojekt 1a werden hierzu verschiedene  $\text{TiO}_2$ -haltige Schlacken erzeugt, die später in einem aluminothermischen Reduktionsschritt zu Titan umgesetzt werden. In Teilprojekt 2 wird der Weg der Reaktivmahlung verfolgt. Titanhaltige Edukte wie Titandioxid und Ilmenit werden in Mühlen entweder allein oder zusammen mit Holzkohle vermahlen. Während der Dauer der Mahlung

wirken punktuell hohe Kräfte auf die Partikel, die dabei zerbrochen bzw. zerkleinert werden. Die erzeugten Bruchstellen sorgen für eine merklich erhöhte Reaktivität, die von der guten Homogenität der Mischung weiter unterstützt wird.

In den Teilprojekten 1b, 3a, 4 und 6 geht es vor allem um die Reduktion der titanhaltigen Edukte. Die Teilprojekte 1b und 3a arbeiten dabei aluminothermisch, in unserem Teilprojekt 4 verfolgen wir den Weg der Carboiodierung. Teilprojekt 6 unterstützt alle anderen Teilprojekte mit thermochemischen Modellrechnungen.

In den Teilprojekten 1c, 3b, 4, 5 und 6 wird darüber hinaus der dritte Teil des Herstellungsprozesses, nämlich die Raffination, betrachtet.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Carboiodierung titanhaltiger Rohstoffe wie Anatas, Rutil oder Ilmenit.



**Abb. 3 Ausschnitt aus dem Vernetzungsschema Teilprojekt 4**

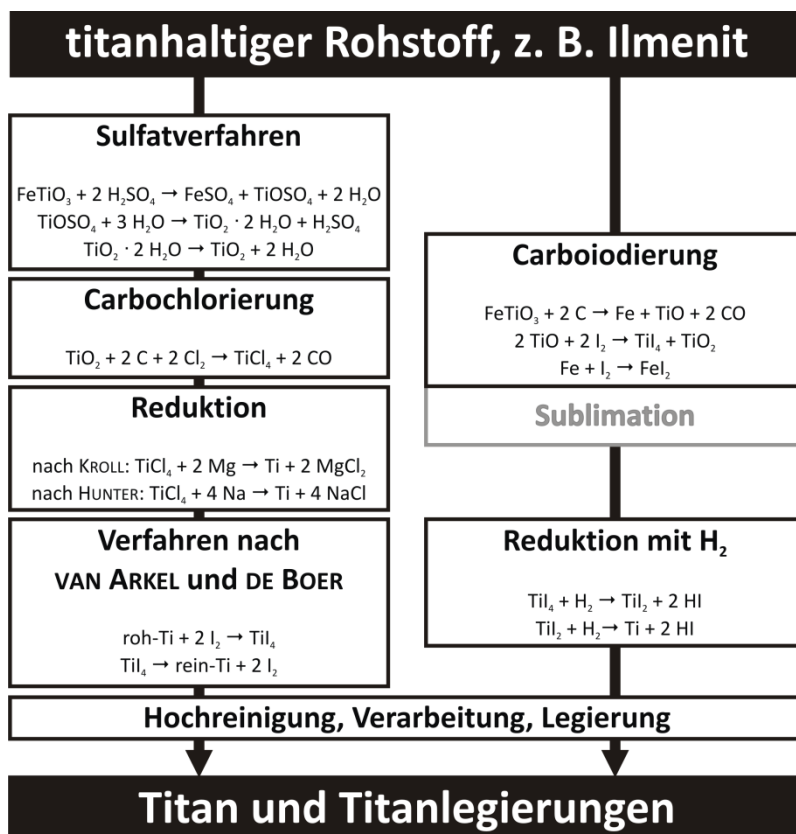
Das Vernetzungsschema (siehe Abb. 3) bei der Antragstellung sah vor, dass dieses Teilprojekt mit vorbehandelten Rohstoffen aus den Teilprojekten 1a (modifizierte titanhaltige Schlacke) und 2 (reaktiv gemahlene titanhaltige Edukte) bedient wird. So konnten neben den käuflich erworbenen Edukten Titandioxid und synthetischem Ilmenit auch reaktiv gemahlenes Titandioxid aus der Ilmenit-Drucklaugung und mit Holzkohle vermahlener Ilmenit für die Experimente eingesetzt werden.

Thermochemische Modellierungen in Zusammenarbeit mit Teilprojekt 6 halfen dabei, die Reaktionsapparaturen auszulegen. Die Ergebnisse der Laborexperimente konnten dann mit den Modellierungen verglichen werden.

Für Teilprojekt 5 wurden am IAAC Röntgenpulverdiffraktogramme zur Phasenanalyse der Feuerfest-Tiegelmaterialien angefertigt. Ebenso wurden einige Schlackenproben aus Teilprojekt 1 pulverdiffraktometrisch untersucht.

### 2.2 Teilprojekt 4 „Carboiodierung“

Das Konzept bei der Antragstellung sah vor, die Schritte Carbochlorierung und Aufarbeitung nach VAN ARKEL und DE BOER aus dem herkömmlichen Verfahren miteinander zu einem Carboiodierungsprozess zu verknüpfen, um so besonders energie- und damit kostenintensive Prozessschritte einzusparen (siehe Abb. 4 und Abb. 5). Die Verwendung von Rohmineralien als Edukte wird dazu führen, dass neben Titan(IV)-iodid auch andere Iodide entstehen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften vieler Metalliodide lassen erwarten, dass eine saubere Trennung durch ein Sublimations- oder Destillationsverfahren zu den reinen Metalliodiden möglich ist (siehe Kap. 3.4, S. 37).



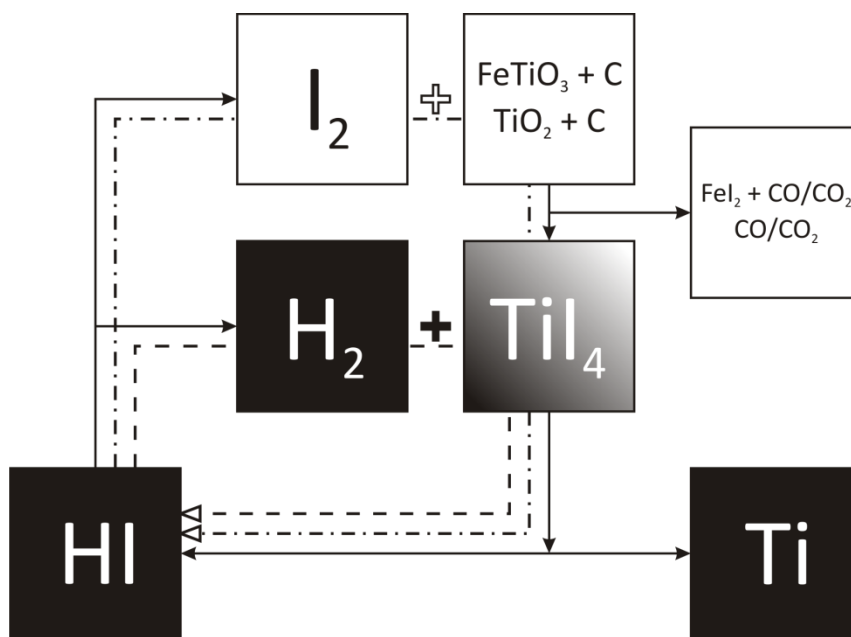
**Abb. 4 Vergleich zwischen herkömmlichen Verfahrensschritten und dem Konzept bei der Antragsstellung**

Die Carbochlorierung ist sowohl als Reaktion als auch als Prozess weit entwickelt und gut untersucht. Die Carbobromierung wird zwar als Reaktion erwähnt, es lassen sich aber keine näheren Angaben zu ihr oder ihrer Anwendung als technischer Prozess finden.<sup>[21]</sup> Zur



Carboiodierung lassen sich in der wissenschaftlichen Literatur keine Angaben finden. Hier wird also ein Ansatzpunkt für Grundlagenforschung geboten:

Mechanisch aktivierte Edukte wie Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) und Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) sollen in Gegenwart von Kohlenstoff und Iod zu Titaniodiden umgesetzt werden. Das Iodidgemisch wird danach in die reinen Verbindungen getrennt, sodass reines Titan(IV)-iodid erhalten wird. Das Titan(IV)-iodid soll dann mit Wasserstoff zu Titan reduziert werden. Diese Verfahrensweise macht eine Kreislaufrückführung von Iod und Wasserstoff möglich. Im folgenden Schema (Abb. 5) ist der Teil der Carboiodierung weiß unterlegt und der Teil der Reduktion/Hydrierung schwarz grundiert. Mit  $-\cdot-\cdot-$  ist der Iodkreislauf und mit  $---$  der Kreislauf von Wasserstoff dargestellt. Titan(tetra)iodid bildet die Schnittstelle zwischen der Carboiodierung und der Reduktion.



**Abb. 5 Antragskonzept im Überblick**

Es definieren sich hieraus folgende Arbeitsfelder:

1. Eine eingehende und über die Dauer der Dissertation wiederholte Literaturrecherche
2. Die Untersuchung der Carboiodierung als Zweischritt- und Einschrittreaktion wird unterteilt in
  - a. die Untersuchung der Reduktion von titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial mit verschiedenen Kohlenstoffformen und Wasserstoff hinsichtlich der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen,
  - b. die Analyse und der Vergleich der Reaktivitäten von reaktivgemahlenden Ausgangsmaterialien,
  - c. die Weiterentwicklung der jeweiligen Reaktionsapparaturen und
  - d. die Verknüpfung der Teilreaktionen zu einem Reaktionsschritt in einer geeigneten Reaktionsapparatur.
3. Die Untersuchung der fraktionierten Sublimation mit

- der Zusammenstellung und Beurteilung thermodynamischer Daten der Iodide,
- der Entwicklung einer geeigneten Reaktionsapparatur und
- Experimenten zur Beurteilung des Sublimationsverhaltens der Iodidgemische bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangsgemischen.

### 2.3 Titanhalogenide

Titan geht in seinen Oxidationsstufen II, III und IV Verbindungen mit allen vier Halogenen ein. Sie lassen sich am besten durch die Reaktion zwischen den Elementen herstellen. Großtechnische Bedeutung haben allerdings nur Titan(IV)-chlorid und Titan(IV)-iodid. Titan(IV)-chlorid ist das Endprodukt der Carbochlorierung von Titandioxid. Aus ihm lässt sich einerseits hochreines Titandioxid (Weißpigment) durch Hydrolyse herstellen. Andererseits lässt es sich mit Natrium oder Magnesium zu Roh-Titan reduzieren. Titan(IV)-iodid tritt als Zwischenprodukt im Verfahren nach VAN ARKEL und DE BOER zur Hochreinigung von Titan auf. In Tab. 4 sind die Titanhalogenide mit ihren Farben, Schmelz- und Siedepunkten sowie ihren Bildungsenthalpien dargestellt. Mit abnehmender Oxidationsstufe des Titans ändern sich die Farben der Halogenide von farblos, orange bzw. rotbraun hin zu schwarz. Die Titan(IV)-halogenide lassen sich alle unzersetzt schmelzen und siedend, während die zwei- und dreiwertigen Verbindungen bei mittleren Temperaturen zur Disproportionierung und Zersetzung neigen. Die Bildungsenthalpien nehmen mit zunehmender Größe des Halogens stark ab. Insbesondere bei  $TiI_4$  ist das von Vorteil. So kann die Verbindung mit vergleichsweise geringem Energieaufwand zur Reaktion gebracht werden.

**Tab. 4 Titanhalogenide**<sup>[22]</sup>

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Bildungsenthalpie [kJ/mol]
<b>Titan(IV)-fluorid</b>	farblos		(Subl.) 284	-1549
<b>Titan(III)-fluorid</b>	violett	(Dispr.) 950		-1319
<b>Titan(IV)-chlorid</b>	farblos	-24	136	-751
<b>Titan(III)-chlorid</b>	violett	(Dispr.) 475		-691
<b>Titan(II)-chlorid</b>	schwarz	1035	1500	-477
<b>Titan(IV)-bromid</b>	orange	38	233	-649
<b>Titan(III)-bromid</b>	violett	(Dispr.) 400		-553
<b>Titan(II)-bromid</b>	schwarz	(Zers.) 400		-398
<b>Titan(IV)-iodid</b>	rotbraun	155	377	-427
<b>Titan(III)-iodid</b>	violett	(Dispr.) 350		-335
<b>Titan(II)-iodid</b>	schwarz	(Zers.) 400		-255

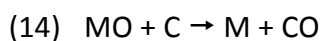
#### 2.3.1 Titaniodide

Die Iodide des Titans lassen sich durch Umsetzung der Elemente in stöchiometrischen Mengen herstellen. Titan und Iod reagieren schon bei mäßigen Temperaturen von 250 °C miteinander. Schwierigkeit bereitet die Disproportionierungstendenz von Titan(II)- und Titan(III)-iodid zu

elementarem Titan und Titan(IV)-iodid. Während Titan(IV)-iodid auch bei hohen Temperaturen stabil ist und sich erst ab ca. 1200 °C thermolysieren lässt, sind Titan(II)- und Titan(III)-iodid nur bis ca. 400 °C stabil gegen Zersetzung bzw. Disproportionierung (siehe Kap 3.3, Abb. 9, S. 36). Allen Iodiden ist die hohe Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit gemein. Sie müssen daher unter Schutzgas gehandhabt werden. Die Bindung zwischen Titan und Iod hat einen stark kovalenten Charakter, da die Elektronegativitätsdifferenz nur 0,9 beträgt. Dies erklärt auch die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff oder Benzol.

## 2.4 Carboreduktion

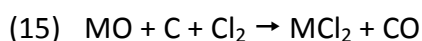
Die Reduktion von Metalloxiden mit Kohlenstoff findet in der Metallurgie breite Anwendung. Die bekannteste ist der Hochofenprozess, in dem Eisenoxide mit Kohlenstoff zu Eisen reduziert werden. Die Carboreduktion eines Metalloxides zum Metall wird auch bei Nickel, Vanadium, Zink, Mangan und Blei angewandt. Sie ist prinzipiell auch für eine Reihe weiterer Metalle möglich, aber in industriellem Maßstab z. B. wegen hoher Schmelzpunkte nicht effizient.



Titan gehört zu den Metallen, die sich mit Kohlenstoff nicht bzw. nur bei übermäßig hohen Temperaturen bis zum Element reduzieren lassen. Die Carboreduktion von Titan führt je nach den gewählten Reaktionsbedingungen zu den schon erwähnten MAGNELI-Phasen,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oder zu Titancarbid.

## 2.5 Carbohalogenierung

Bei Anwesenheit von Chlor und Brom reagiert Titandioxid mit Kohlenstoff zu den entsprechenden Halogeniden und Kohlenstoffmonoxid (15).<sup>[21]</sup> Prinzipiell sollte diese Reaktion auch mit Iod möglich sein. Dies wurde aber bisher nicht untersucht.



Der Mechanismus der Carbohalogenierungsreaktion, insbesondere der Carbochlorierung konnte nicht vollständig aufgeklärt werden und stützt sich bislang auf Hypothesen (siehe Kap. 3.1.1.2, S. 28).

## 2.6 Sublimation und ihre Anwendung als Trennverfahren

Nach der Carboiodierung von titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial wird ein Gemisch aus Iodiden erhalten, das hauptsächlich aus Titan(IV)-iodid. Es kann aber auch aus Iodiden der Metalle bestehen, die als Beimengungen im Mineral, als Legierungsbestandteil von Titanschrott oder durch Verunreinigungen als Edukte eingetragen werden. Viele dieser Metalle sind wertvoll und lassen sich als Iodide in den meisten Fällen einfach durch Reduktion oder Thermolyse zum jeweiligen Metall umsetzen.

Die Trennung des Iodidgemisches in die einzelnen, reinen Iodide wertvoller Metalle scheint ein lohnenswerter Schritt neben der Titangewinnung. Auf Grund der chemisch-physikalischen

## 2 Vorbetrachtungen

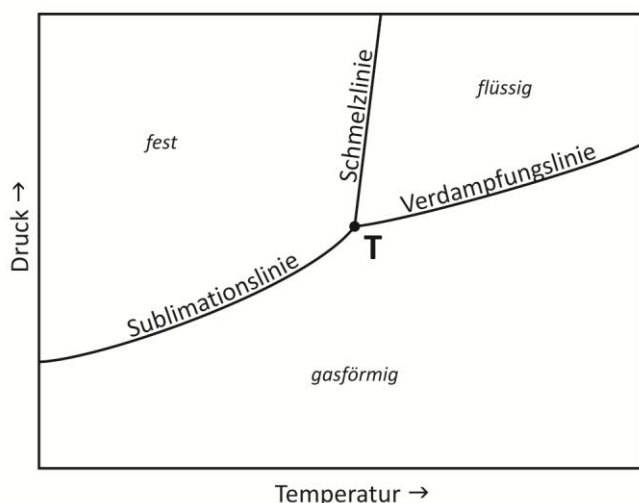
Eigenschaften der Metalliodide lässt sie sich möglicherweise durch eine fraktionierte Sublimation bewerkstelligen.

Zur näheren Erklärung des Begriffs Sublimation muss zwischen dem chemischen-physikalischen und dem verfahrenstechnischen Begriff unterschieden werden. Auf beide soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Die Sublimation im chemisch-physikalischen Sinne steht für den Phasenübergang vom festen in den gasförmigen Zustand. Der umgekehrte Übergang wird Resublimation genannt, zuweilen auch Desublimation. In der technischen Literatur ist häufig der ungünstig gewählte Begriff der Kondensation, der eigentlich für den Übergang von gasförmig zu flüssig reserviert ist, zu finden.

### 2.6.1 Chemisch-physikalischer Begriff der Sublimation

In einem Phasendiagramm stehen die feste und die gasförmige Phase entlang der Sublimationslinie miteinander im Gleichgewicht. Die Linie findet ihren Endpunkt im Tripelpunkt des jeweiligen Stoffes. Der Tripelpunkt gibt folglich die Grenze des Wertepaares aus Partialdruck und Temperatur an, bis zu dem Sublimation für einen Stoff überhaupt möglich ist.



**Abb. 6 Ausschnitt eines Zustandsdiagramms am Tripelpunkt**

Sie gelingt nur dann, wenn Temperatur und Partialdruck unterhalb der Tripelpunktwerte liegen. Die meisten Stoffe sublimieren unter Normaldruck nicht. Ausnahmen sind zum Beispiel Trockeneis (festes  $\text{CO}_2$ ), das ohne zu schmelzen zu gasförmigem  $\text{CO}_2$  wird, oder Iod, das als Feststoff bei Raumtemperatur unter Bildung violetter Dämpfe in die Gasphase übergeht. Abb. 6 zeigt einen Zustandsdiagrammausschnitt aus der Umgebung des Tripelpunktes. In Tab. 5 sind Tripelpunkt-Wertepaare für fünf Beispielsubstanzen gegeben. Tab. 6 zeigt die mit dem Software-Paket FactSage™ (siehe Kap. 2.9, S. 27) berechneten Tripelpunkt-Wertepaare für einige Iodide, die bei der Carboiodierung entstehen können.

Tab. 5 Tripelpunkt-Wertepaare von fünf Beispielsubstanzen

Substanz	$T_T$ [°C]	$p_T$ [bar]
Iod	114	0,126
Naphthalin	80,2	0,01
Campher	181,6	0,538
Wasser	0,01	0,006
CO <sub>2</sub>	- 56,6	5,2

Tab. 6 Tripelpunkt-Wertepaare einiger Iodide, berechnet mit FactSage™

Substanz	$T_T$ [°C]	$p_T$ [mbar]
I <sub>2</sub>	114	126
SiI <sub>4</sub>	121	0,005
TiI <sub>4</sub>	155	3,121
AlI <sub>3</sub>	192	0,623
FeI <sub>2</sub>	582	1,564
CaI <sub>2</sub>	778	0,016
MgI <sub>2</sub>	634	7,840

Um einzelnen Molekülen die Herauslösung aus dem Kristallverbund zu ermöglichen, muss ihnen so viel kinetische Energie zugeführt werden, dass die potentielle Energie der Anziehung durch die Nachbarmoleküle überschritten wird. Für die Sublimation ist dies die Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{sub}}$ . Nach dem Satz von HESS lässt sich die Enthalpie für den Gesamtprozess der Sublimation als Summe der Enthalpien der Einzelprozesse Schmelzen  $\Delta H_{\text{fus}}$  und Verdampfen  $\Delta H_{\text{vap}}$  darstellen.

$$(16) \quad \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Die Sublimationsenthalpie lässt sich ebenso in guter Näherung berechnen, wenn von der Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Stoffes die Standardbildungsenthalpie des festen Stoffes subtrahiert wird.

Über den Satz von Hess berechnet, ergibt sich für die Sublimationsenthalpie von Iod:

$$(17) \quad \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = 15,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 41,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 56,32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Werden die Standardbildungsenthalpien zu Grunde gelegt, ergibt sich ein ähnlicher Wert:

$$(18) \quad \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_f^0(I_{2(g)}) - \Delta H_f^0(I_{2(s)})$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = 62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

## 2 Vorbetrachtungen

Aus mechanistischer Sicht ähnelt die Sublimation der Verdampfung. Durch Energiezufuhr in Form von Wärme wird dem Einzelmolekül ermöglicht, die Anziehungskräfte durch Nachbarmoleküle an der Außenfläche des Kristallverbundes zu überwinden und in die Gasphase zu wechseln. Wie viele Teilchen eines Stoffes bei bestimmten Druck-Temperatur-Bedingungen sublimieren können, lässt sich mit Hilfe der HERTZ-KNUDSEN-Gleichung berechnen. Sie gibt die maximale Verdampfungsrate  $V$  eines Stoffes an und leitet sich aus der kinetischen Gastheorie ab. In ihrer idealen Grundform lautet sie

$$(19) \quad V = P_S \cdot \left( \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_S} \right)^{\frac{1}{2}}$$

wobei  $P_S$  der Druck,  $M$  die Molmasse,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T_S$  die Temperatur sind. Zur Anwendung in der Praxis wurde aber noch ein Faktor  $\alpha$  eingeführt, der ein stoffspezifischer Verdampfungskoeffizient ist und einen Wert kleiner 1 annimmt.

$$(20) \quad V = \alpha \cdot P_S \cdot \left( \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_S} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Zur Vereinfachung werden  $2\pi$  und  $R$  zu einem gemeinsamen Faktor zusammengefasst.

$$(21) \quad V = 52,2 \cdot \alpha \cdot P_S \cdot \left( \frac{M}{T_S} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Beispielsweise ist  $\alpha$  für Campher und Naphthalin 0,18 bzw. 0,14. Werden die Tripelpunktswerte für Titan(IV)-iodid eingesetzt und  $\alpha$  bei 1 belassen, so ergibt sich eine maximale Verdampfungsrate von  $V = 2,2 \text{ kg/m}^2\text{s}$ .

Zum Mechanismus der Resublimation gibt es nur eine sehr grundlegende Theorie. Es wird davon ausgegangen, dass der eigentlichen Resublimation die Übersättigung der Gasphase vorangehen muss. Die Nukleation von Einzelmolekülen zu Clustern mit unkritischer Größe erfolgt vornehmlich heterogen, aber auch homogen. Es schließen sich Kristallwachstum und Agglomeration der Partikel an.

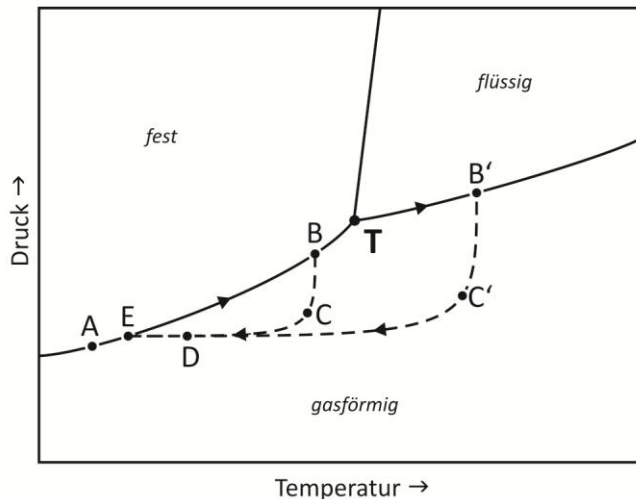
Die Übersättigung ist dabei entweder durch das schnelle Abkühlen des Dampfes an einer kalten Metalloberfläche zu erreichen oder aber durch Einleiten von kaltem Inertgas. Während das Abschrecken zu glasartigen und polykristallinen Produkten führen kann, führt das Einleiten von Inertgas zur Verdünnung und damit zur Behinderung der Nukleation.<sup>[23]</sup>

### 2.6.2 Verfahrenstechnischer Begriff der Sublimation

Im verfahrenstechnischen Sinn wird unter dem Begriff Sublimation ein thermisches Trennverfahren verstanden, bei dem ein unreiner Stoff durch Erwärmen von der festen in die gasförmige Phase übergeht ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) und an anderer Stelle als reines, festes Produkt zurückgewonnen wird ( $D \rightarrow E$ ) (siehe Abb. 7). Hauptkriterium ist, dass der Stoff von der gasförmigen Phase direkt in die feste Phase übergeht. Der Übergang von der festen

Ausgangsphase in die gasförmige Transportphase kann auch über eine flüssige Phase verlaufen ( $A \rightarrow B' \rightarrow C'$ ). Dies wird dann als Pseudosublimation bezeichnet.

Eine Sublimationsapparatur muss in ihrer einfachsten Form aus einem Verdampfer und einem Kondensator bestehen. Während im Verdampfer der Weg von A nach B bzw. B' beschriftet wird, wird im Kondensator der Pfad von B/B' nach E über die Wegpunkte C/C' und D verfolgt.



**Abb. 7 Phasendiagramm eines Reinstoffes mit Wegpunkten für echte und pseudo-Sublimation (nach MULLIN<sup>[23]</sup>)**

Es gibt drei prinzipielle Auslegungen der Sublimation, für die dann die Verdampfer und Kondensatoren entsprechend gewählt werden müssen.

Die einfache Sublimation zeichnet sich dadurch aus, dass der nötige Partialdruck durch Verdünnung mit Luft erreicht wird, der apparative Aufbau unkompliziert ist und sich die Methode für kontinuierliche Verfahren eignet. Bei der Vakuumsublimation wird in der Regel diskontinuierlich gearbeitet und der Partialdruck durch Evakuierung des Reaktionsraumes unterschritten. Die Verdampfungsraten sind höher als bei der einfachen Sublimation. Als dritte Alternative bietet sich die Schleppmittelsublimation an, bei der der zu sublimierende Stoff durch ein inertes Trägergas sowohl erhitzt als auch vom Verdampfer in den Kondensator getragen wird. Es lassen sich so viel höhere Volumenströme erreichen, allerdings behindert die Verdünnung die Resublimation.

Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses ist dabei von mehreren Faktoren abhängig<sup>[24]</sup>:

1. Geschwindigkeit des Wärmeübergangs an den Feststoff
2. Geschwindigkeit des Phasenübergangs fest  $\rightarrow$  gasförmig (HERTZ-KNUDSEN-Gleichung)
3. Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes vom Verdampfer in der Kondensator

## 2 Vorbetrachtungen

4. Geschwindigkeit beim Phasenübergang gasförmig → fest, die wiederum von
  - a. der Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit und
  - b. linear von der Übersättigung abhängt
5. Wärmeübergangsgeschwindigkeit vom Festkörper in die Umgebung

Es bieten sich nun je nach Anforderung verschiedene Bauarten für Verdampfer und Kondensatoren an.

- Festbettverdampfer
  - o Verdampfung eines Feststoffes ohne Schleppmittel
  - o schleppmitteldurchströmtes Festbett
- Suspensionsverdampfer
  - o Erhitzung des Produkts durch eine inerte Flüssigkeit
  - o Erhitzung des Produkts durch siedendes Schleppmittel, in-situ-Erzeugung des Schleppmittels
- Fließbettverdampfer
  - o schleppmitteldurchströmte Produktschmelze
  - o schleppmitteldurchströmtes Fließbett
  - o schleppmitteldurchströmte Suspension in einer nichtflüchtigen Flüssigkeit
- Vakuumverdampfer
  - o Erhitzung durch Verdampferoberfläche/Wärmestrahlung

Die Bauart der Kondensatoren ist oft stark an das jeweilige Produkt angepasst. Es handelt sich zumeist um metallene Kammern, die einerseits von außen durch flüssige Kühlmittel oder Luft temperiert sind und in die gegebenenfalls ein kalter Inertgasstrom zum Quenchen eingeleitet wird. Das sich an der Kammerwand abscheidende Produkt wird durch Bürsten oder Schaber abgekratzt.

Die Sublimation ist als Trennverfahren bisher nicht sehr verbreitet und beschränkt sich vor allem auf Einzelsubstanzen. Das liegt in erster Linie an den Bedingungen für eine Sublimation, die für viele Stoffe in industriellem Maßstab nicht zu erreichen sind. Es muss streng im Gleichgewichtsgebiet des Phasenüberganges fest zu gasförmig gearbeitet werden. Als Richtwerte gelten hier die Tripelpunktwerte für Druck und Temperatur, die nicht überschritten werden dürfen. Für viele Stoffe ist der Tripelpunktdruck allerdings derartig gering, dass sie sich die Reinigung mittels Sublimation nur mit großem technischem Aufwand verwirklichen ließe. Bekannte Stoffe, die durch Sublimation raffiniert werden, sind z. B. Naphthalin, Campher, Uran(VI)-fluorid und Zirkonium(IV)-iodid.

Gegenüber anderen reinigenden Trennverfahren wie Kristallisation oder Lösungsmittlextraktion bietet die Sublimation aber den Vorteil, viel weniger Verfahrensstufen, geringere Temperaturen und keine Lösemittel zu benötigen. Die Sublimation kommt darüber hinaus dann in Frage, wenn

- die Substanz sauerstoff- oder temperaturempfindlich ist,
- ein wenig kompaktes Produkt erhalten werden soll,



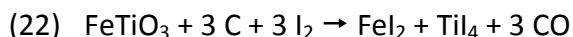
- die flüchtige Substanz mit einem hohen Anteil nichtflüchtiger Beimengungen verunreinigt ist, bzw.
- eine Mischung flüchtiger Substanzen unter gleichen Bedingungen sublimiert und getrennt werden soll (fraktionierte Sublimation).

Ähnlich der Destillation kann die Sublimation auch genutzt werden, um gleichzeitig mehrere Einzelsubstanzen in Reinform zu erhalten. Es handelt sich dann um fraktionierte Sublimation. Sie ließe sich für ein Stoffgemisch anwenden, bei dem die Einzelsubstanzen in einem ähnlichen Temperatur-Druck-Bereich sublimiert oder zumindest pseudosublimiert werden können. Denkbar ist diese Art der Nachbehandlung eines Produktgemisches auch für ein Iodidgemisch, das aus der Carboiodierung von Rohilmenit entstehen könnte.

## 2.7 Kostenabschätzung

### 2.7.1 Mögliche Kosten im Carboiodierungsprozess

Über die Herstellungskosten von Reintitan nach dem angedachten Carboiodierungsprozesses kann allenfalls spekuliert werden. Die Einsparung energie- und kostenintensiver Prozessschritte (vgl. Kap. 2.2, Abb. 4, S. 16) dargestellt, und die Gewinnung wertvoller Beimetalle sollen sich positiv auf die Produktionskosten für eine Tonne Titan auswirken. Dagegen steht insbesondere ein Punkt auf den hier eingegangen werden soll: als Kostentreiber in Bezug auf den Endpreis wäre ein zu niedriger Wiederverwendungsgrad von Iod anzusehen. Reines Iod kostete 2012 etwa 41 US\$/kg.<sup>[25]</sup> Für die Gewinnung von 1 t Titan aus reinem Ilmenit wären nach der angenommenen Gesamtreaktionsgleichung für die Carboiodierung



etwa 16 t Iod im Wert von 656.000 US\$ nötig. Schon ein Verlust von 0,15 % Iod, z. B. durch Verdampfung oder Bildung nicht zu recycelnder Nebenprodukte, würde sich mit 1.000 US\$ pro hergestellter Tonne Titan auswirken.

## 2.8 Experimentelles Vorgehen

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Carboiodierung titanhaltiger Edukte mit Blick auf eine spätere Anwendung als industrielles Verfahren im Labormaßstab untersucht werden (siehe Kap. 2.2, S. 16). Es gilt zum einen zu klären, ob eine solche Reaktion überhaupt Titan(IV)-iodid in ausreichenden Mengen liefert und wie sich die Reaktion in ihrem Verlauf und ihrer Ausbeute gegebenenfalls verbessern lässt. Das Augenmerk liegt dabei auf einfach aufgebauten Reaktionsapparaturen, wenigen Reaktionsschritten und einer möglichst niedrigen Reaktionstemperatur. Die titanhaltigen Edukte sollen direkt und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden.

Im Kapitel 3.1.2 (S. 29) wird darauf eingegangen, warum die Carboiodierung und die Carbochlorierung sehr wahrscheinlich keine analogen Reaktionsmechanismen aufweisen und warum für die Carboiodierung ein Zwei-Schritt-Prozess aus Teilreduktion und Iodierung

## 2 Vorbetrachtungen

angenommen werden kann. Im Verlauf dieser Arbeit wurde zunächst die Reduktion von titanoxidhaltigen Edukten mit Kohlenstoff untersucht und am Ende mit der gleichzeitigen Iodierung der entstandenen Reduktionsprodukte zu einem gemeinsamen Reaktionsschritt vereinigt. Diese Trennung ließ zu, verschiedene titanhaltige Edukte mit unterschiedlichen Kohlenstoffformen zur Reaktion zu bringen und die gewählten Ausgangsmischungen untereinander zu vergleichen. Die durchgeführten Experimente lassen dabei Rückschlüsse auf den Einfluss der Korngrößen, der Reaktivmahlung und der gewählten Temperatur auf den Grad der Reduktion zu. Anhand der Experimente konnte das Eduktgemisch gefunden werden, das bei möglichst geringer Temperatur schon die gewünschten teilreduzierten Titanoxide lieferte.

Eine möglichst niedrige Temperatur zur Reduktion ist vor allem aus energetischen Gründen zur Kostenreduzierung und Verbesserung der  $\text{CO}_2$ -Bilanz erstrebenswert. Daneben liefert die Iodierung teilreduzierter Titanoxide bei Temperaturen über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  schlechtere Ausbeuten (siehe Kap. 3.3, S. 35).

Als Edukte wurden die titanhaltigen Edukte Anatas, reaktiv-gemahlener Anatas, nanoskaliges Anataspulver, natürlicher und synthetischer Ilmenit sowie Perowskit und Titan(III)-oxid eingesetzt. Rutil kommt als Edukt nicht zum Einsatz, da es sich ohnehin bei höheren Temperaturen aus Anatas bildet. Neben Graphit wurden die Reduktionsexperimente auch mit Thermolysekohlenstoff durchgeführt.

Die Auswertung der Reduktionsversuche erfolgte mittels Phasenanalyse der Röntgenpulverdiffragramme. Als Zielprodukt wurde  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  für die Versuche gewählt.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ist das Oxid, das sich in durch die Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit Kohlenstoff noch ohne Carbid-Bildung erhalten lässt. Sobald die Reduktion von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  zu  $\text{TiO}$  stattfindet, wird als Nebenprodukt auch das Carbid  $\text{TiC}$  erhalten, das auch bei hohen Temperaturen sehr reaktionsträge ist. Es entsteht durch C-O-Austausch in der interstitiellen Verbindung  $\text{TiO}$ .

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Sublimation von Iodidgemischen, die aus der Carboiodierung von natürlichem Ilmenit entstehen könnten. Hier liegt das Augenmerk ebenfalls darauf, eine grundsätzliche Durchführbarkeit der fraktionierten Sublimation von Iodidgemischen im Labormaßstab festzustellen. Anhand einer Element-Analyse mittels Röntgenfluoreszenz wurden die in natürlichem Ilmenit enthaltenen Fremdmetalle bestimmt. Für die Experimente wurden die Iodide der Metalle gewählt, die den höchsten Anteil im Ilmenit hatten (vgl. Kap. 4.2.2, Tab. 12, S. 52). Neben Titan und Eisen sind dies Aluminium, Silicium, Mangan, Magnesium und Calcium. Anhand der Tripelpunkttemperaturen lassen sich diese Iodide in zwei Gruppen unterteilen. So wurden die fraktionierte Sublimation zunächst an Gemischen aus Titan-, Silicium- und Aluminiumiodid untersucht, deren Tripelpunkttemperaturen zwischen  $100$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  liegen. Später wurde die Sublimation an einem Gemisch aus Eisen-, Mangan-, Magnesium- und Calciumiodid untersucht, deren Tripelpunkttemperaturen zwischen  $500$  und  $700\text{ }^\circ\text{C}$  liegen.

## 2.9 Thermochemische Modellrechnungen mit FactSage™

Mit thermochemischen Modellrechnungen können Vorhersagen über die Zusammensetzung eines chemischen Systems bei verschiedenen Bedingungen getroffen werden. Meistens werden Betrachtungen darüber angestellt, welche stofflichen Phasen bei welcher Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Modellrechnungen basieren auf in Datenbanken hinterlegten Funktionen, die die GIBBS-Energie einer Phase in ihrem Verlauf bei Temperaturänderungen beschreiben.

Im Software-Paket FactSage™ kann die stoffliche Zusammensetzung eines Systems vorgegeben werden. Es werden dann alle zu berücksichtigenden Phasen, die in gewisser Hinsicht alle denkbaren Reaktionsprodukte darstellen, ausgewählt. Innerhalb eines gegebenen Temperaturbereiches wird dann für Einzeltemperaturen die Zusammensetzung des Systems berechnet. Darin kommen dann alle stabilen Phasen mit deren Anteilen an der Gleichgewichtszusammensetzung vor. Dabei ist zu beachten, dass die Modellrechnung für ein geschlossenes System vorgenommen wird, in dem zwar ein Energieaustausch, aber kein Stoffaustausch möglich ist. Weiterhin können metastabile Phasen nicht berücksichtigt werden, da Aktivierungsenergien nicht in die Berechnung einbezogen werden können.

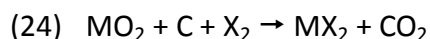
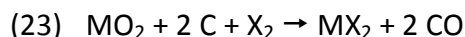
Alle mit FactSage™ durchgeführten Berechnungen, die in dieser Arbeit aufgeführt sind, wurden von Dr. Milan Hampl, Institut für Metallurgie an der TU Clausthal durchgeführt.

## 3 Literaturrecherche und Stand der Technik

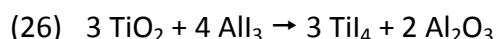
---

### 3.1 Carbohalogenierung

Unter Carbohalogenierung wird in der anorganischen Chemie eine Reaktion verstanden, bei der ein Metalloxid in Anwesenheit von Kohlenstoff mit einem Halogen umgesetzt wird. Als Produkt entstehen dabei ein Metallhalogenid und je nach Reaktionstemperatur Kohlenstoffmonoxid (23) oder Kohlenstoffdioxid (24).<sup>[21]</sup>



Die Carbohalogenierung wird vor allem zur Synthese von Metallchloriden und Metallbromiden verwendet. Über Carbofluorierung und Carboiodierung ist in der Literatur sehr wenig zu finden. Bei REIMERT findet sich ohne weitere Begründung ein Hinweis, dass die Carboiodierung von Titandioxid nicht möglich ist.<sup>[26]</sup> Zur Herstellung der Iodide und Fluoride werden in der Regel Metathesen wie die Reaktionen (25) oder (26) angewandt.<sup>[21]</sup>



#### 3.1.1 Carbochlorierung und Carbobromierung

##### 3.1.1.1 Allgemeines

Es lassen sich noch einige weitere Metalloxide, wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder  $\text{MoO}_3$  durch Carbochlorierung zu den entsprechenden Metallchloriden umsetzen.<sup>[27]</sup> Die Carbobromierung spielt im Gegensatz dazu nur eine untergeordnete Rolle in der Industrie.

##### 3.1.1.2 Mechanismus und Reaktionsbedingungen

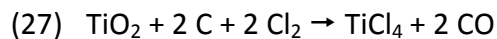
Es werden verschiedene Mechanismen der Carbochlorierung diskutiert. Auf Grund der niedrigeren Temperaturen, bei denen die Carbochlorierung durchgeführt werden kann, kann ein Zweischnittmechanismus aus Carboreduktion und anschließender Chlorierung ausgeschlossen werden. Theoretisch ist die Carbochlorierung schon ab 200 °C möglich. Im Herstellungsprozess von Titan wird bei ca. 700 °C gearbeitet. Die Carboreduktion von Titandioxid würde allerdings erst ab Temperaturen von 950 °C stattfinden. Eine Reaktion von Titandioxid mit Chlor unter Bildung von  $\text{TiCl}_4$  ist aus thermodynamischen Gründen nur sehr schwierig umzusetzen. SOHN gibt als Richtwerte 1600 K und einen großen Chlorüberschuss (Partialdruckverhältnis  $p(\text{TiCl}_4) \cdot p(\text{O}_2) / p(\text{Cl}_2)^2 < 1,5 \cdot 10^{-3}$ ) an, um ein Gemisch an teilreduzierten Titanoxiden zu erhalten.<sup>[28]</sup>

Aus den von YANG und HLAVACEK veröffentlichten Arbeiten geht hervor, dass ein inniger Kontakt zwischen Titandioxid- und Kohlenstoffpartikeln die Carbochlorierung deutlich begünstigt. Sie gehen daher von einer Reaktion zwischen Titandioxid (fest), Kohlenstoff (fest) und Chlor (gasförmig) zu  $\text{TiCl}_4$  und CO unter Bildung eines Oberflächenkomplexes  $\text{Cl-TiO}_2\text{-C}$  aus.<sup>[27,29]</sup>

In einer anderen Arbeit wird der Einfluss von intermediär gebildetem Phosgen und Kohlenstofftetrachlorid diskutiert. Dabei reagiert an Kohlenstoff adsorbiertes CO in einem Initialschritt mit Chlor unter Bildung von Phosgen (Carbonyldichlorid  $\text{COCl}_2$ ). Phosgen reagiert dann mit Titandioxid unter Bildung von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{CO}_2$ .  $\text{CO}_2$  und Kohlenstoff bilden bei erhöhten Temperaturen CO. Ein Teil des CO reagiert mit weiterem Chlor und es wird weiter Phosgen gebildet.

### 3.1.1.3 Anwendung

Die Carbochlorierung ist ein elementarer Schritt in der Herstellung von Titan und schließt sich an die Anreicherung des titanhaltigen Ausgangsmaterials durch die Carboreduktion von Ilmenit im Lichtbogenofen oder an das Sulfatverfahren an. In beiden Fällen wird relativ reines Titandioxid erhalten, das dann mit Kohlenstoff (Koks) vermischt und im Chlorgasstrom auf 700 bis 1000 °C erhitzt wird. Dabei entsteht gasförmiges Titantetrachlorid, das kondensiert und anschließend destilliert wird.



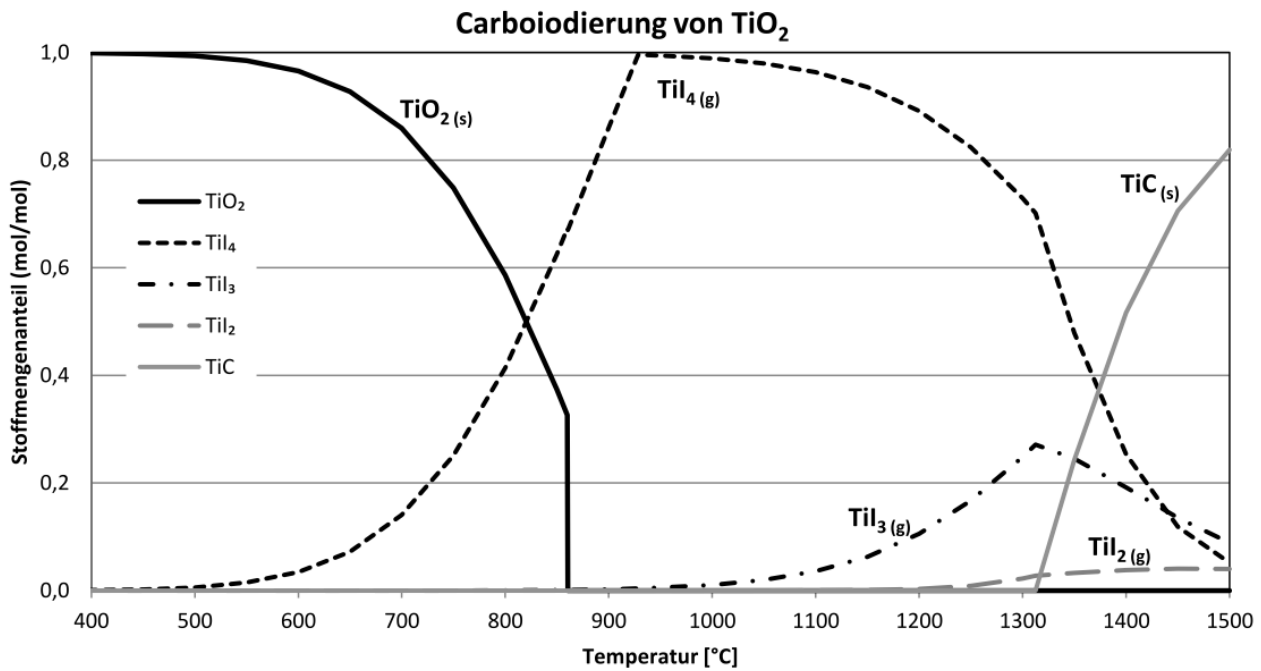
Die Carbobromierung kann in gleicher Weise zur Erzeugung von Titantetrabromid genutzt werden. Industriell hat Titantetrabromid allerdings keine Bedeutung.

### 3.1.2 Carboiodierung

Die Carboiodierung war bislang nicht Bestandteil wissenschaftlicher Untersuchungen. Da Carbochlorierungs- und Carbobromierungsreaktionen möglich und durchführbar sind, besteht auch für die Carboiodierung berechtigte Hoffnung. Thermochemische Modellierungen mit FactSage™, die sich auf in der Literatur veröffentlichte, thermodynamische Daten stützen, zeigen, dass eine solche Reaktion theoretisch möglich ist. Zur Berechnung wurde ein geschlossenes System folgender Zusammensetzung gewählt:

- 1 mol  $\text{TiO}_2$  (Rutil)
- 10 mol C (Graphit)
- 5 mol  $\text{I}_2$
- 10 mol Ar

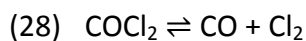
Die Stoffmengen für Kohlenstoff und Iod wurden im Überschuss gewählt um die Aktivität dieser beiden Stoffe im chemischen Gleichgewicht bei 1 zu halten. Die gewählte Stoffmenge an Argon soll die Berechnung besser mit einem offenen System in Einklang bringen. Ausgehend vom eingestellten Anfangsgemisch wurde die Zusammensetzung des sich einstellenden Gleichgewichtes für Temperaturen zwischen 100 und 1500 °C in 50 K Schritten berechnet. Das Diagramm stellt also keinen Reaktionsverlauf dar, bei dem z. B. eine Probe der oben genannten Zusammensetzung von 100 auf 1500 °C langsam erhitzt wird. Es sind im Diagramm (Abb. 8) nur titanhaltige Phasen dargestellt, während die Phasen mit Iod, Argon, und Kohlenstoff fehlen.



**Abb. 8 Stoffmengenanteile wichtiger Phasen im Gemisch  $\text{TiO}_2$ , C,  $\text{I}_2$  und Ar.**

Mögliche Reaktionsmechanismen sind bisher unbekannt. Unter Berücksichtigung der für die Carbochlorierung genannten Punkte lässt sich Folgendes aussagen: während gegen die mögliche Bildung eines Oberflächenkomplexes  $\text{C-TiO}_2\text{-I}_2$  zunächst nichts spricht, lässt sich ein Reaktionsmechanismus mit Beteiligung von  $\text{COI}_2$  oder  $\text{Cl}_4$  als reaktive Zwischenprodukte ausschließen.

Bei der Carbochlorierung spielen die reaktiven Zwischenstufen Phosgen (Carbonyldichlorid) und Tetrachlorkohlenstoff eine Rolle. Das Dissoziationsgleichgewicht von Phosgen liegt bei Raumtemperatur weit auf der Eduktseite und verschiebt sich bis 800 °C komplett auf die Produktseite.



Der Gehalt an Phosgen in der Reaktionsatmosphäre ist bei den für die Carbochlorierung typischen 700 °C dennoch groß genug. Eine vergleichbare Zwischenstufe bei der Carboiodierung wäre  $\text{COI}_2$ . Diese Verbindung wurde erst in den 1990er Jahren von BARNES, BECKER und STARCKE durch Reaktion von Sauerstoff und Tetraiodkohlenstoff erzeugt und untersucht.<sup>[30]</sup> PARKINGTON, RYAN und SEDDON konnten die Ergebnisse später allerdings nicht nachvollziehen und  $\text{COI}_2$  selbst unter mildesten Bedingungen nicht synthetisieren.<sup>[31]</sup> Chemisch-physikalische Charakteristika von Carbonyldiiodid finden sich im Buch „Phosgene and related carbonyl halides“.<sup>[32]</sup> Es wird dort eine Dissoziationskonstante von Carbonyldiiodid bei Raumtemperatur von  $9,2 \cdot 10^{11}$  angegeben. Carbonyldiiodid sollte bei einer Carboiodierung und Temperaturen weit über Raumtemperatur demzufolge keine Rolle spielen.

**Tab. 7 Siede- und Zersetzungstemperaturen von Carbonyldihalogeniden<sup>[33]</sup>**

Substanz	Siedepunkt [°C]	Zersetzungspunkt [°C]
Carbonyldichlorid	7,4	ab 200
Carbonyldibromid	65	ab 200
Carbonyldiiodid	[191]	[nicht untersucht]

Ebenso gilt Tetraiodkohlenstoff im Gegensatz zu Tetrachlorkohlenstoff als thermisch sehr instabil. Es zersetzt sich über 130 °C und kommt daher als reaktive Zwischenstufe ebenfalls nicht in Frage (siehe Tab. 8).

**Tab. 8 Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen von Kohlenstofftetrahalogeniden<sup>[33]</sup>**

Substanz	Siedepunkt [°C]
Kohlenstofftetrafluorid	-128,5
Kohlenstofftetrachlorid	76,6
Kohlenstofftetrabromid	189,5
Kohlenstofftetraiodid	Zers. ab 130

## 3.2 Reduktionsreaktionen von Titandioxid und Ilmenit mit C, CO, bzw. H<sub>2</sub>

### 3.2.1 Allgemeines

Ilmenit und Titandioxid sind die beiden Hauptquellen zur industriellen Herstellung von Titan. Wie in der Einleitung erwähnt, finden sich weltweit Quellen dieser beiden Mineralien (siehe Kap. 1.2, S. 9). Die Reduktion mit Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid führt in beiden Fällen nicht bis zum reinen Titan. Die Reduktion von Ilmenit liefert ab 600 °C Eisen und Titandioxid. Bei höheren Temperaturen ab 1000 °C entstehen wie bei reinem Titandioxid auch zunächst die teilreduzierten Titanoxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>2</sub> bis TiO) und bei Temperaturen um 1400 °C Titancarbid.

Die Reduktion von Ilmenit mit Wasserstoff führt zunächst zu Eisen und Titandioxid. Titandioxid lässt sich mit Wasserstoff bei Temperaturen um 1000 °C reduzieren und führt zu reduzierten Titanoxiden wie Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.<sup>[34,35]</sup>

### 3.2.2 Mechanismus

#### 3.2.2.1 Reduktion mit Kohlenstoff

Die Reduktion von titanoxidhaltigen Ausgangsmaterialien wie Ilmenit oder Titandioxid mit Kohlenstoff kann aus thermodynamischen Gründen bei Temperaturen bis 1500 °C nicht zu elementarem Titan führen.

Was in vielen Untersuchungen als Endprodukt der jeweiligen Experimente gefunden wurde, waren entweder Titanoxide, in denen Titan eine durchschnittliche Oxidationsstufe zwischen zwei und fast

vier einnahm, Titanoxidcarbide oder Titancarbide. Während Verbindungen des Typs  $Ti_xO_{2x-1}$  mit  $x = 2 - 10$  sich nach kristallographischen Untersuchungen als stöchiometrische Titanoxide dargestellt haben, gehören  $TiO$ ,  $TiC$  oder  $TiO_xC_y$  zu den nichtstöchiometrischen, interstitiellen Verbindungen.

Eine sehr umfassende Untersuchung der carbothermalen Reduktion von Titandioxid wurde im Jahr 2001 von CHOU und LIN publiziert.<sup>[36]</sup> Sie bildet im Wesentlichen die Erkenntnisse der zahlreichen früheren Untersuchungen ab und ergänzt sie um weitere, bis dahin wenig untersuchte Faktoren.

CHOU und LIN untersuchten in ihrer Arbeit den Einfluss der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, der Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases Helium, der Probendicke und -dichte, des Molverhältnisses von Titan(IV)-oxid zu Kohlenstoff und der Titan(IV)-oxid-Korngröße. Die Auswertung erfolgte durch die Aufnahme und den Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen. Sie stellten fest, dass eine geringe Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases, eine hohe Probendicke, eine dichtere Probe zu Beginn der Reaktion, ein kleineres Molverhältnis zwischen Titan(IV)-oxid und Kohlenstoff sowie eine kleinere Korngröße der Edukte sich allesamt positiv auf die umsatzbezogene Reaktionsgeschwindigkeit auswirken.

Für die Gesamtreaktion  $TiO_2(s) + C(s) \rightarrow TiC(s) + CO_2(g)$  wurde von CHOU und LIN folgender Reaktions- bzw. Reduktionsverlauf vorgeschlagen:

- a) Startreaktion:  $4 TiO_2(s) + C(s) \rightarrow Ti_4O_7(s) + CO(g)$
- b) Folgereaktionen:
  - $4 TiO_2(s) + CO \rightarrow Ti_4O_7(s) + CO_2(g)$
  - $3 Ti_4O_7(s) + CO \rightarrow 4 Ti_3O_5(s) + CO_2(g)$
  - $2 Ti_3O_5(s) + CO \rightarrow 3 Ti_2O_3(s) + CO_2(g)$
  - $Ti_2O_3(s) + CO \rightarrow 2 TiO(s) + CO_2(g)$
  - $TiO(s) + 2 C(s) \rightarrow TiC(s) + CO(g)$  (geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
  - $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$
- c) Abbruch: wenn Titan(IV)-oxid bzw. Kohlenstoff verbraucht ist

LEFORT, MAITRE und TRISTANT publizierten im Jahr 2000 ihre Ergebnisse über die Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf die Reaktivität von Titan(IV)-oxid-Kohlenstoff-Gemischen im Hinblick auf die Synthese von  $TiC$ .<sup>[37]</sup> Sie verglichen dabei sehr feine ( $\varnothing \approx 0,2 \mu m$ ) mit relativ groben ( $\varnothing \approx 20 \mu m$ ) Pulvergemischen und erstellten folgende Reduktionssequenzen:

Feines Gemisch:  $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2OC \rightarrow TiC$

Grobes Gemisch:  $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_2OC \rightarrow TiC$

Sie stellten heraus, dass sich  $Ti_2O_3$  im groben Gemisch wahrscheinlich deshalb bildet, weil entstehendes  $CO$  schneller abtransportiert wird und darum einen geringeren Partialdruck im Pulvergemisch hat. Ein höherer  $CO$ -Anteil würde  $Ti_3O_5$  stabilisieren. Insgesamt halten sie den Mechanismus der Reduktion von  $TiO_2$  mit Kohlenstoff für kompliziert. Darüber hinaus ist die



Reduktion von vielen Einflussfaktoren abhängig, die sich wiederum untereinander beeinflussen können. In einer anderen Veröffentlichung zum gleichen Thema klassifizierte LEFORT diese Reaktionsparameter in drei Gruppen. Ohne Einfluss bleiben die Mischmethode und die Kompaktierung, da aus kinetischen Untersuchungen hervorgeht, dass die Zahl an Kontaktpunkten zwischen Titandioxid- und Kohlenstoffpartikeln keine Rolle spielt. Geringen Einfluss haben die Korngröße des Oxids und Dauer des Mischens, während der Partialdruck von CO einen großen Einfluss hat.<sup>[38]</sup>

Bei WILLIAMS Arbeit zur Reduktion von Rutil mit Kohlenstoff fallen die niedrigen Temperaturen auf, bei denen die Reduktion beginnt.<sup>[12]</sup> Während in fast allen anderen Publikationen erst ab 1000 °C eine beginnende Reduktion der Titandioxid-Phase beschrieben wird, gelang ihm schon ab 800 °C die Umwandlung von Titandioxid in  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  und ab 900 °C in  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  bildet sich erst bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 °C.

BERGER untersuchte 2001 die Reduktion von Titan(IV)-oxid mit Kohlenstoff und konzentrierte sich dabei auf die intermediäre Phase  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .<sup>[39]</sup> Er fand dabei heraus, dass sich Titan(III)-oxid nur unter Argonatmosphäre oder im Vakuum, nicht aber unter Stickstoff bildete. Auch unter Kohlenstoffmonoxid war die Bildung stark behindert, da dieses Gas mit Stickstoff verunreinigt ist. Ebenso behinderte eine Kohlenstoffbeschichtung der Titan(IV)-oxid-Partikel die Bildung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Die Molverhältnisse spielten seinen Ergebnissen zu Folge auch eine Rolle.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  bildete sich nicht bei 1 : 1-Gemischen von  $\text{TiO}_2$  und C, wohl aber bei Verhältnissen von 1 : 2,7 bis 1 : 3.

Im Verlauf der Reduktion, die wie schon erwähnt über verschiedene Oxide des Titans führt, stellte sich in KANGS Untersuchungen  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  als vergleichsweise stabiles Oxid dar.<sup>[40]</sup> Ist die Bildung von Carbiden oder Oxicarbiden unerwünscht, sollte mit Kohlenstoff nicht weiter als bis zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  reduziert werden. Im weiteren Verlauf der Reduktion könnte sich zwar noch TiO bilden, allerdings begünstigt anwesendes CO die Reaktion zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und TiC so stark, dass nie reines TiO erhalten werden kann.

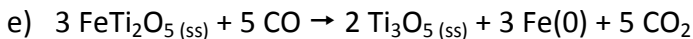
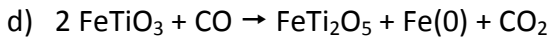
Weitere Untersuchungen zur Reduktion von Titandioxid mit Kohlenstoff finden sich bei OSTROVSKI<sup>[41,42]</sup>, KANG<sup>[43]</sup>, GEORGIEV<sup>[44]</sup>, KIM<sup>[45]</sup>, LEE<sup>[46]</sup>, ACHOUR<sup>[11]</sup>, SWIFT<sup>[47]</sup> und KOC<sup>[48]</sup>.

### 3.2.2.2 Reduktion von Ilmenit mit Kohlenstoff

Die Kinetik der Reduktion von natürlichem Ilmenit mit Kohlestaub bei 1200 °C wurde von DEN HOED und EDWARDS näher untersucht und die Ergebnisse 1997 publiziert.<sup>[49]</sup> Sie vermischten natürlichen Ilmenit und Ruß im Massenverhältnis 3 : 1 und brachten die Edukte bei  $1200 \pm 5$  °C in einer Thermowaage unter Stickstoff zur Reaktion. Anhand der Ergebnisse wurde ein Drei-Schritt-Mechanismus postuliert:

- a) schnelle Reduktion von Fe(III) zu Fe(II),
- b) langsamere Reduktion von  $\text{FeTiO}_3$  zu  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  und Fe(0), gefolgt von
- c) einer noch langsameren Reduktion von Fe(II) und Ti(IV) in  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  zu Fe(0) und einer titanreichen, festen Lösung der Form  $\text{M}_3\text{O}_5$  (ss).

Außerdem stellten sie fest, dass die feste Lösung  $M_3O_5$  erst weiter reduziert wurde, als der Eisenanteil im Ilmenit vollständig reduziert war. Hierfür gelten zwei Reaktionsgleichungen:



Den Endpunkt der Reduktion stellten titanreiche, feste Lösungen der Form  $M_3O_5(\text{ss})$  dar. Geringe Gehalte an Mangan und Magnesium, die oft als Fremdmetalle im Ilmenit vorkommen, stabilisierten MAGNELI-Phasen wie  $(\text{Fe,Ti})_4\text{O}_7$  und  $(\text{Fe,Ti})_5\text{O}_9$ , die ebenfalls nicht weiter reduziert wurden. Tiefergehende Information zu den Phasen im Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -System finden sich bei DEN HOED und LUCKOS.<sup>[50]</sup>

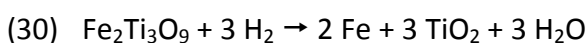
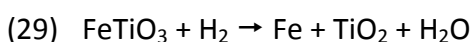
Die Ergebnisse von DEN HOED und EDWARDS wurden durch WANG und YUAN in einer Publikation aus dem Jahr 2006 bestätigt.<sup>[51]</sup> Sie untersuchten die Reduktion von natürlichem Ilmenit mit Graphit unter Argonatmosphäre in einem Bereich von 850 °C bis 1400 °C. Der Einfluss der Temperatur und des Gehalts an Mangan und Magnesium auf den Reduktionsgrad der Probe wurde ebenfalls untersucht. Erst ab 1200 °C bildete sich  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

WILLIAMS' Untersuchungen führten bei der Reduktion von gemahlenen Ilmenit-Kohlenstoffgemischen allerdings nicht zu eisenhaltigen Endprodukten der Form  $M_3O_5$ , sondern zu Eisen und Titancarbid.<sup>[12]</sup> Schon bei 800 °C ist eine beginnende Reduktion von Titan(IV) zu beobachten. Dies ist deshalb bemerkenswert, da sich in vielen anderen Untersuchungen unter 1000 °C so gut wie keine Reduktion beobachten ließ. Als Grund für die früher beginnende Reduktion des aus dem Ilmenit erzeugten Rutils vermutet WILLIAMS allerdings nicht eine erhöhte Reaktivität des Rutils. Er geht davon aus, dass sich Kohlenstoff in den ebenfalls entstandenen Eisenpartikeln löst und so einfacher an  $\text{TiO}_2$ -Partikel diffundieren kann. Zu deren Umwandlung in TiC wären nämlich drei Kontakte mit Kohlenstoff notwendig, die in einer reinen  $\text{TiO}_2$ -C-Mischung gehemmter zu Stande kommen, als wenn sich Kohlenstoff in Eisen lösen und so schneller diffundieren kann.

Weitere Untersuchungen mit gleichen und sehr ähnlichen Ergebnissen finden sich bei OSTROVSKI<sup>[41,52]</sup>, ZHU<sup>[53]</sup>, ERIC<sup>[54]</sup>, WELHAM<sup>[55]</sup>, PAN und GUO<sup>[56]</sup>, PISTORIUS<sup>[57]</sup>, GRIEVESON<sup>[58]</sup>, TELLER<sup>[59]</sup>, WOUTERLOOD<sup>[60]</sup> und DAVENPORT<sup>[61]</sup>

#### 3.2.2.3 Reduktion mit Wasserstoff

WANG, YUAN, MATSUURA und TSUKIHASHI veröffentlichten 2009 ihre Untersuchungen<sup>[62]</sup> zur Reduktion von Ilmenit mit Wasserstoff nach den Reaktionsgleichungen



Sie benutzten dabei Wasserstoff-Argon Gemische in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1000 °C und untersuchten den Einfluss der Temperatur und des Wasserstoffgehalts auf die Reduktionsraten. Sie stellten dabei fest, dass ein höherer Wasserstoffanteil auch für eine bessere

Reduktionsrate sorgt und die Reaktion an sich schneller beendet ist. Ebenso verhält es sich mit einer höheren Reaktionstemperatur. Sie sorgt für eine vollständigere und schnellere Reaktion. Bei 1000 °C ging die Reduktion mit Wasserstoff aber über die beiden angenommenen Reaktionsgleichungen hinaus und auch Titandioxid wurde reduziert. Es bildete sich nach zwei Stunden auch eine  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ -Phase.

PARK und OSTROVSKI publizierten 2001 ihre Untersuchungen zur Reduktion von Titanoxid-Eisenerzen mit Wasserstoff.<sup>[34]</sup> Sie arbeiteten dabei im Temperaturbereich von 700 bis 1100 °C mit einer Wasserstoffkonzentration von bis zu 50 Vol.-% in Argon. Als Ausgangsmaterial dienten ihnen titanoxidhaltige Eisensande aus Neuseeland, die in der Hauptsache aus Titanomagnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) und Titanohämatit  $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ) bestanden. Dabei verlief die Reduktion ab 900 °C vollständig zu elementarem Eisen und Titandioxid. Ein Wasserstoffgehalt von 25 Vol.-% sorgte für einen Reduktionsgrad von 100 % bei 900 °C und einer Stunde Reaktionsdauer.

Einige weitere Untersuchungsergebnisse finden sich bei OSTROVSKI<sup>[34]</sup>, SHADMAN<sup>[63]</sup>, FITZ GERALD<sup>[64]</sup> und WANG<sup>[62][65]</sup>.

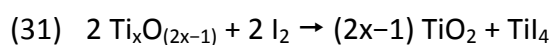
### 3.2.3 Einflussfaktoren

WILLIAMS berichtete über den Einfluss der Reaktivmahlung auf das Verhalten von Ilmenit-Kohlenstoff- und Titandioxid-Kohle-Gemischen.<sup>[12]</sup> Sie führt in der Regel zu einem hohen Energieeintrag in die Substanzen. Die kristalline Struktur wird teilweise zerstört, Fehlstellen werden erzeugt und beim Zusammenstoß von Teilchen entstehen lokal eng begrenzt und kurzzeitig hohe Temperaturen. Einen Nachweis dafür erbringt eine differentialkalorimetrische Messung, die exotherme Rekristallisierungsreaktionen anzeigt. Diese fehlen in ungemahlenen Pulvern. WILLIAMS' Vergleich der beiden Mischung zeigte eine deutlich erhöhte Reaktivität, die sich durch geringe Reduktionstemperaturen bemerkbar machte (vgl. Kap. 3.2.2.2, S. 33). Weiterhin wurde herausgestellt, dass sich der Verlauf der Reaktion durch die bei der Mahlung verringerte Korngröße ( $< 2 \mu\text{m}$ ) verbesserte. Bei ungemahlenen Ilmenit-Partikeln fand die Reduktion nur im Randbereich statt. Es bildete sich eine Schicht aus Eisen und Titandioxid um den Ilmenitkern, der nicht weiter reduziert wurde. Der Grund ist die sehr langsame Diffusion von Kohlenstoffpartikeln durch die äußere Schicht, um weiteren Ilmenit zu reduzieren.

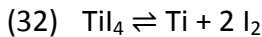
## 3.3 Iodierung

### 3.3.1 Titancarbid und teilreduzierte Titanoxide

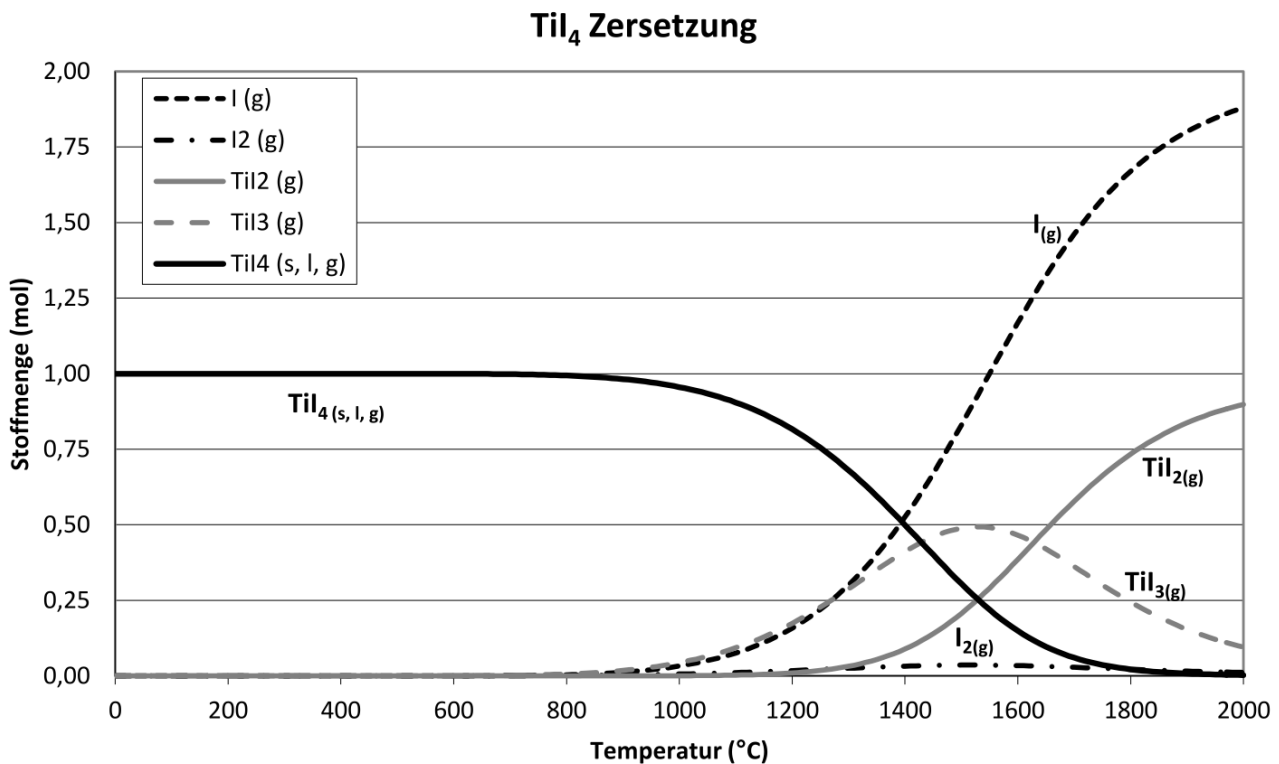
Oxide, in denen Titan eine mittlere Oxidationsstufe von weniger als vier hat, reagieren mit Iod schon bei moderaten Temperaturen nach folgender Gleichung:<sup>[26]</sup>



Zwischen 500 und 600 °C wird so  $\text{TiI}_4$  in guten Ausbeuten erhalten. Eine höhere Temperatur ist der Bildung von Titanetraiodid abträglich, da sich das Dissoziationsgleichgewicht immer weiter zu den Elementen hin verschiebt.

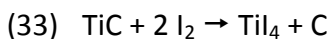


Das gezeigte Diagramm (Abb. 9) ist eine FactSage™-Berechnung der Zusammensetzung eines Systems, in das 1 mol  $\text{TiI}_4$  gegeben wurde. Bei gewählter Temperatur ergeben sich nach Einstellung des chemischen Gleichgewichtes die dargestellten Verhältnisse. Deutlich wird, dass  $\text{TiI}_4$  schon ab 800 °C in geringem Maße in Iodgas und niedere Titaniodide dissoziiert. Der Effekt verstärkt sich, je höher die Temperatur gewählt wird. Eigentlich wäre das Auftreten von festem Titan zu erwarten, wie es z. B. im Verfahren nach VAN ARKEL und DE BOER passiert. Allerdings erlaubt das Modellierungsprogramm FactSage™ nur die thermodynamisch stabilsten Phasen.



**Abb. 9 Zersetzung von  $\text{TiI}_4$  bei hohen Temperaturen**

Auch Titancarbid lässt sich mit Iod umsetzen und liefert Titanetraiodid. FAIRWEATHER ließ 1951 ein Verfahren patentieren, bei dem aus Titan(IV)-oxid zunächst durch Umsetzung mit Kohlenstoff bei 1300 °C und Unterdruck Titancarbid hergestellt wird.<sup>[66]</sup> Anschließende Umsetzung von Titancarbid mit Iod bei 1100 °C führt dann zu Titan(IV)-iodid, das durch fraktionierte Sublimation zwischen 150 und 380 °C aufgearbeitet werden kann.



### 3.3.2 Iodierung von reduziertem Ilmenit

Bei der Reduktion von Ilmenit und der anschließenden Iodierung wird in der Hauptsache Eiseniodid und Titaniodid erhalten. Da natürlicher Ilmenit aber ein Mineral mit einer Reihe an Fremdmetallen ist, können bei der Reduktion und Iodierung mitunter auch einige andere Iodide entstehen. In der Tabelle sind vier veröffentlichte RFA-Analysen von verschiedenen Ilmenitproben aufgeführt, so wie die Zusammensetzung einer eigenen Probe (vgl. Kap. 4.2.2, Tab. 12, S. 52).

**Tab. 9 Röntgenfluoreszenzanalyse verschiedener Ilmenitproben (Angaben in %)**

Ilmenit	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Lit.
Dewan (Pri. Ilmenite)	53,90	23,60	18,00	0,27	0,18	0,40	1,63	<0,01	[41]
Dewan (Sec. Ilmenite)	58,20	24,50	11,20	0,75	0,22	0,40	1,15	<0,01	[41]
Gao	47,0	5,0	35,0	4,0	4,5	1,5	–	1,6	[53]
Pan	50,01	9,00	36,79	0,87	<0,5	0,309	2,45	<0,5	[56]
eigene Probe	48,7	47,6	–	1,73	0,77	0,9	0,45	0,26	s. 4.2.2 Tab. 12

Von den aufgeführten Oxiden lassen sich nur Aluminium, Calciumoxid und Magnesiumoxid nicht mit Kohlenstoff reduzieren. Jedoch ist für Magnesiumoxid und Aluminiumoxid die Carbohalogenierungsreaktion zu MgCl<sub>2</sub> bzw. zu AlCl<sub>3</sub> bekannt. Auszuschließen ist eine Umsetzung zu Iodiden während der Carboiodierung demnach nicht.

## 3.4 Sublimation und fraktionierte Sublimation

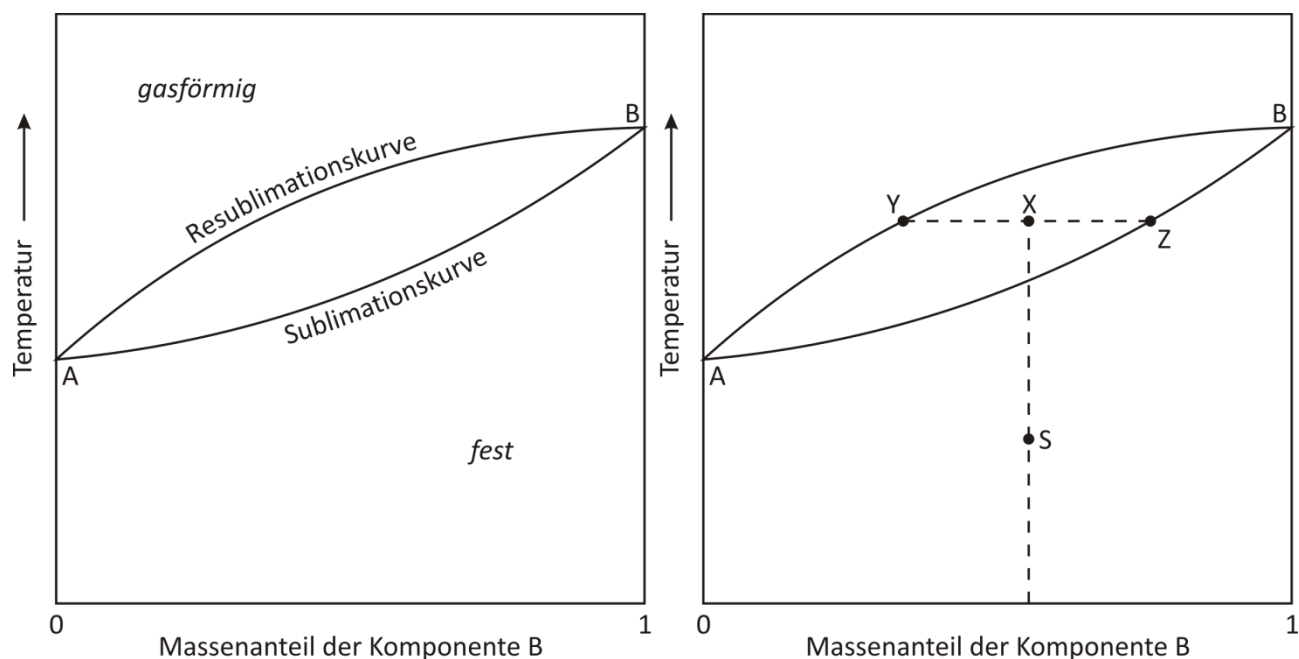
### 3.4.1 Anwendung als thermisches Trennverfahren

Eine ausführliche Einführung bietet das Kapitel „Sublimation“ in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, das von MULLIN verfasst wurde.<sup>[23]</sup> Wie in den Vorbetrachtungen angemerkt, ist die Grundbedingung für einen Sublimationsprozess, dass die Tripelpunktswerte des zu sublimierenden Stoffes oder Stoffgemisches nicht überschritten werden. Insbesondere die geringen Drücke führen dazu, dass sich eine Sublimation als technische Anwendung zur Reinigung nur für wenige Stoffe wirklich eignet.

Die Trennung von Stoffgemischen durch Sublimation funktioniert durch ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei der Destillation.

So reichert sich die Gasphase während des Sublimationsvorganges mit der leichter flüchtigen Phase an, während die schwerer flüchtige sich in der festen Phase anreichert (vgl. Abb. 10).

Der Aufbau von Sublimationsanlagen kann sich von sehr einfach bis beliebig kompliziert gestalten. Grundsätzlich wird immer ein Verdampfer und ein Kondensator benötigt. Für die industrielle Anwendung könnten z. B. ein schleppmitteldurchströmtes Festbett und ein Knetkondensator in Kombination mit einem Heizgebläse, Staubfilter und Wäscher zum Einsatz kommen. Für den Laboralltag genügen unter Umständen schon ein beheizter Glaskolben und ein Kühlfinger.



**Abb. 10 allgemeine Phasendiagramme für einen sublimierenden Stoff**

### 3.4.2 Thermodynamische Eigenschaften von Iodiden in Bezug auf die Sublimation

Neben der Kenntnis über die Lage der Tripelpunkte der für die Trennung durch Sublimation in Frage kommenden Iodide sind auch die Verläufe der Sublimations- und Dampfdruckkurven der Stoffe interessant. Für folgende Substanzen konnten thermodynamische Daten in Bezug auf die Sublimations- und Dampfdruckkurven der Feststoffe gefunden werden:  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{SiI}_4$  und  $\text{CaI}_2$ . Für alle Auftragungen wurden die Drücke in bar umgerechnet. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Temperaturen in K eingesetzt. Da im experimentellen Teil die niedrig-sublimierenden Stoffe bei 200 °C sublimiert bzw. pseudosublimiert werden (ab Kap. 4.6, S. 100), wird jeweils auf die Entwicklung der Dampfdrücke im Bereich bis 200 °C eingegangen. Während Dampfdrücke für die Einzelstoffe über den in der jeweiligen Veröffentlichung untersuchten Temperaturbereich dargestellt sind, findet sich in Kap. 3.4.2.6 ein vergleichendes Diagramm mit den Dampfdrücken bis zu einer Temperatur von 200 °C (siehe Abb. 16, S. 44).

#### 3.4.2.1 Titan(IV)-iodid

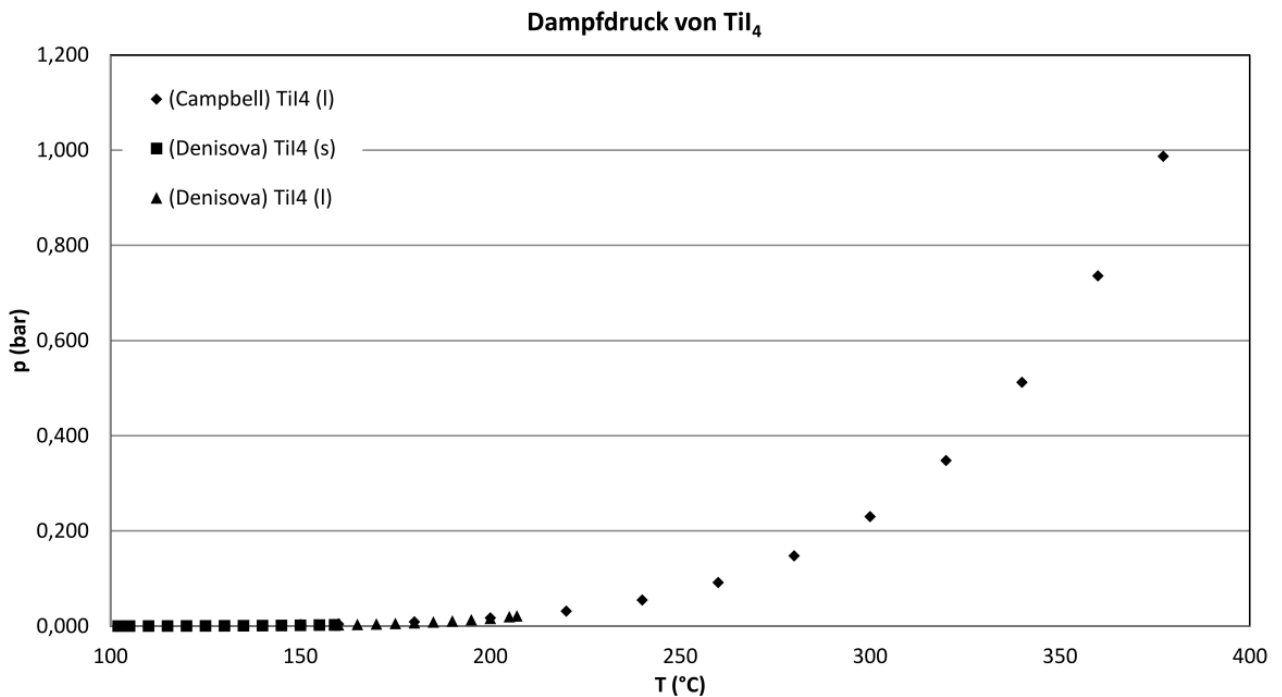
Für Titan(IV)-iodid wurden Daten von CAMPBELL und DENISOVA veröffentlicht.<sup>[67][68]</sup> Der Schmelzpunkt von Titan(IV)-iodid liegt bei 150 °C. Der Dampfdruck für den Feststoff steigt zwischen 100 und 150 °C von 0,11 mbar auf 2,65 mbar. Im Bereich bis 200 °C steigt der Dampfdruck der dann flüssigen Phase auf 16,32 mbar. Der mit FactSage™ berechnete Tripelpunkt liegt bei 155 °C und 3,121 mbar. Titan(tetraiodid) sublimiert unterhalb seines Schmelzpunktes merklich, färbt die Atmosphäre in einem evakuierten Kolben leicht rot und schon nach kurzer Zeit scheiden sich in einem kälteren Bereich kleine Kristalle ab. Der Verlauf der im Diagramm dargestellten Kurve ergibt sich aus drei Funktionen, die in der Literatur für die feste Phase (bis

159 °C) und die flüssige Phase angegeben sind. Die zur Erstellung des Diagramms (siehe Abb. 11) verwendeten Funktionen lauten:

von 102 bis 159 °C:  $\log p(\text{Torr}) = 9,4024 - 3934/T$  (DENISOVA<sup>[67]</sup>)

von 159 bis 207 °C:  $\log p(\text{Torr}) = 7,9469 - 3305/T$  (DENISOVA<sup>[67]</sup>)

von 150 bis 377 °C:  $\log p(\text{atm}) = - (3054/T) + 4,696$  (CAMPBELL<sup>[68]</sup>)



**Abb. 11 Dampfdruck von  $\text{TiI}_4$  zwischen 100 und 377 °C**

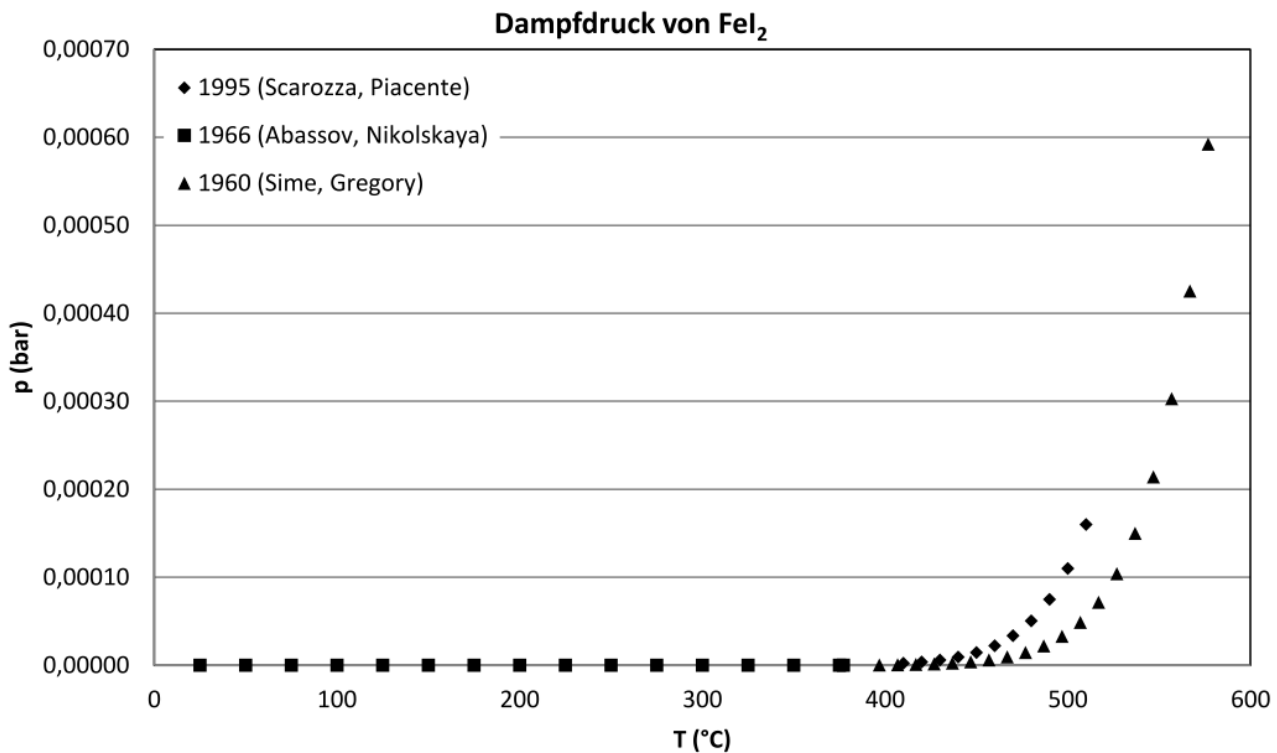
### 3.4.2.2 Eisen(II)-iodid

Für Eisen(II)-iodid haben PIACENTE und VASILEV Untersuchungen über den Dampfdruck veröffentlicht.<sup>[69]</sup> Der Schmelzpunkt von Eisen(II)-iodid liegt bei 582 °C. Der Dampfdruck des Feststoffes liegt bei 400 °C nur bei  $3,34 \cdot 10^{-4}$  mbar und steigt bis 577 °C auf 0,59 mbar. Der Tripelpunkt von Eisen(II)-iodid liegt bei 582 °C und 1,56 mbar. Eisen(II)-iodid wird als Reinstoff von seinen Werten her in einer evakuierten Laborapparatur bei 200 °C keine Tendenz zur Sublimation zeigen. Der Verlauf der im Diagramm (siehe Abb. 12) dargestellten Kurve ergibt sich aus drei Funktionen:

von 25 bis 377 °C:  $\log p(\text{kPa}) = - (12180/T) - (5,536 \cdot \log T) + 28,72$  (VASILEV<sup>[69]</sup>)

von 410 bis 510 °C:  $\log p(\text{kPa}) = - (9860/T) + 10,8$  (T in °C, PIACENTE<sup>[69]</sup>)

von 397 bis 577 °C:  $\log p(\text{kPa}) = - (10270/T) + 11,73$  (GREGORY<sup>[70]</sup>)



**Abb. 12 Dampfdruck von  $\text{FeI}_2$  zwischen 20 und 580 °C**

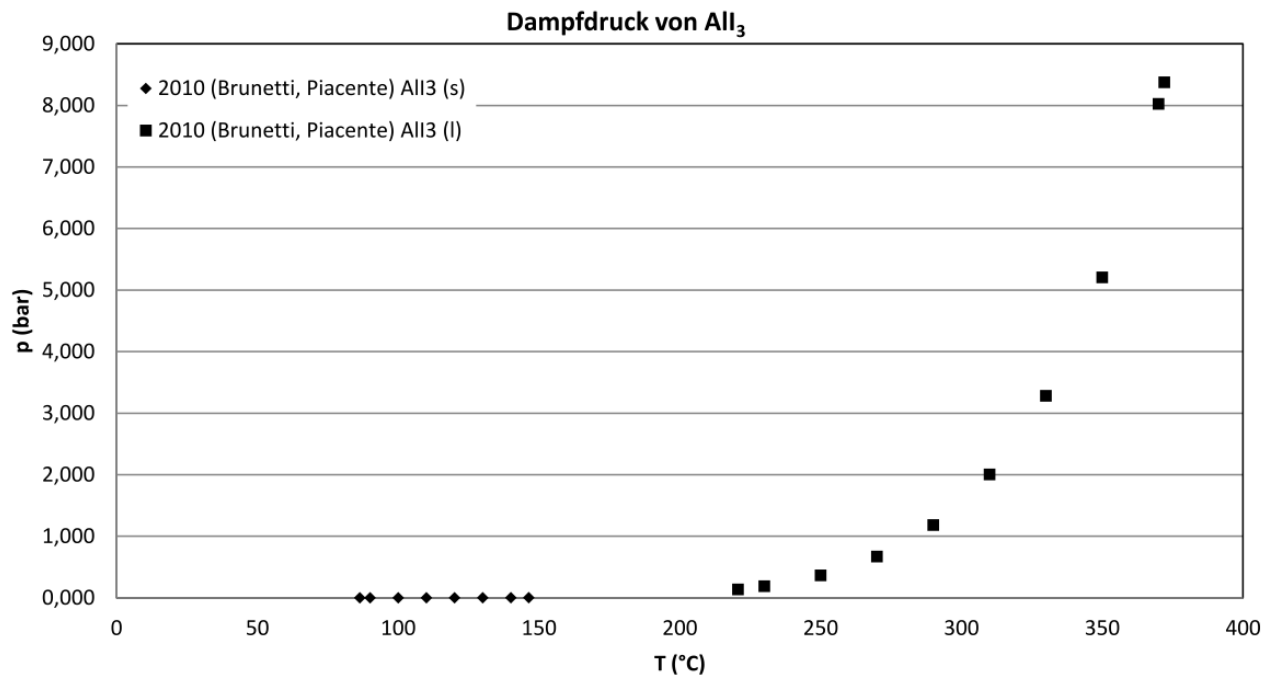
### 3.4.2.3 Aluminium(III)-iodid

Funktionen für Dampfdruckkurven für Aluminium(III)-iodid wurden von PIACENTE veröffentlicht.<sup>[71]</sup> Der Schmelzpunkt von  $\text{AlI}_3$  liegt bei 191 °C. Die in der Literatur gefundenen Werte lassen im Bereich zwischen 86 und 372 °C eine relativ große Lücke rund um den Schmelzpunkt, genauer gesagt zwischen 146 und 220 °C. Der Dampfdruck des Feststoffes steigt im Bereich zwischen 86 und 146 °C von  $8,73 \cdot 10^{-3}$  auf 2,05 mbar. Der erste verfügbare Dampfdruckwert für die flüssige Phase liegt bei 221 °C schon bei 135,97 mbar. In Abb. 16 ist zu erkennen, dass der Verlauf der Dampfdruckkurve von  $\text{AlI}_3$  der von  $\text{TiI}_4$  sehr ähnlich ist. Es wird vermutet, dass  $\text{AlI}_3$  ähnlich gut sublimiert wie  $\text{TiI}_4$ . Das mit FactSage™ berechnete Tripelpunktwertepaar für  $\text{AlI}_3$  liegt bei 192 °C und 0,632 mbar. Hier gibt es eine deutliche Differenz zu den angegebenen Funktionen von PIACENTE, da der Dampfdruck bei 146 °C schon viel höher ist. Die Funktionen für eine feste und eine flüssige Phase, die im Diagramm (siehe Abb. 13) gezeigt sind, lauten:

$$\text{von 86 bis 146 °C: } \log p(\text{atm}) = - (5960/T) + 15,52 \quad (\text{PIACENTE}^{[71]})$$

$$\text{von 221 bis 372 °C: } \log p(\text{atm}) = - (3766/T) + 10,76 \quad (\text{PIACENTE}^{[71]})$$





**Abb. 13 Dampfdruck von AlI<sub>3</sub> zwischen 86 und 372 °C**

#### 3.4.2.4 Silicium(IV)-iodid

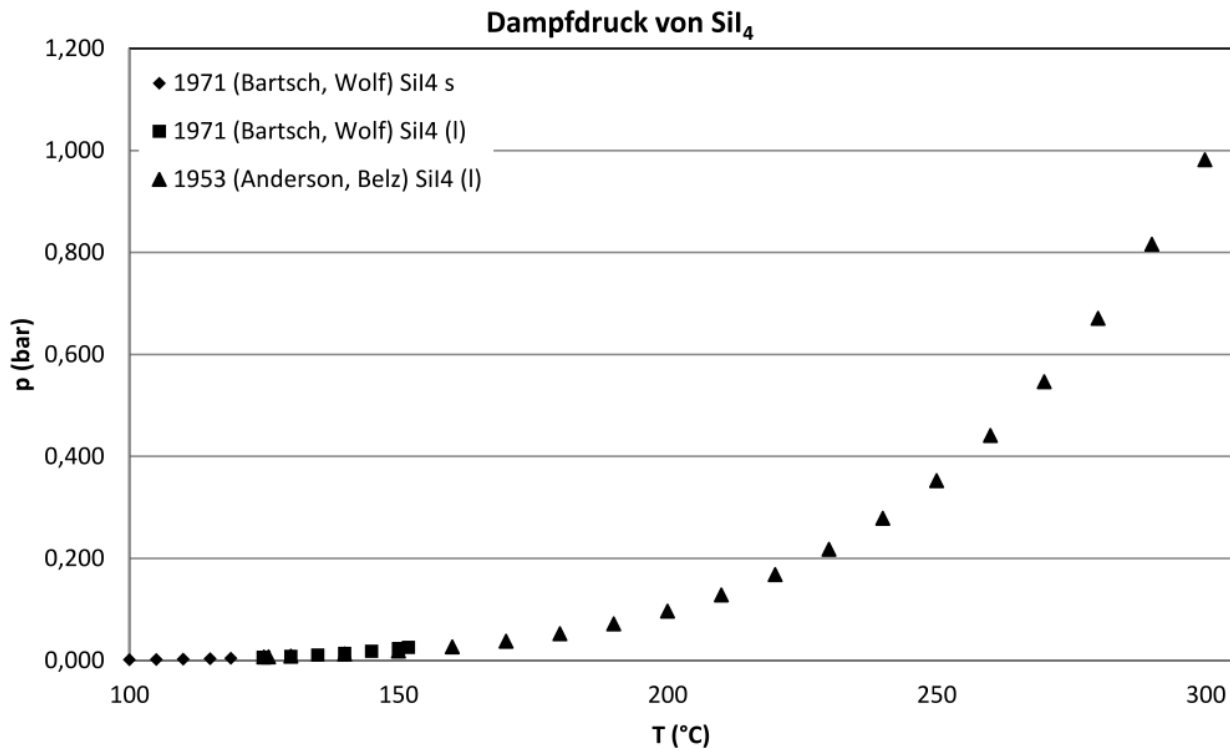
Im Diagramm (siehe Abb. 14) für den Dampfdruck von Silicium(IV)-iodid sind drei Funktionen dargestellt. Sie lauten:

$$\text{von 100 bis 129 °C: } \log p(\text{mm}) = - (4055/T) + 10,834 \quad (\text{WOLF}^{[72]})$$

$$\text{von 125 bis 152 °C: } \log p(\text{mm}) = - (4008/T) + 10,711 \quad (\text{WOLF}^{[72]})$$

$$\text{von 126 bis 300 °C: } \log p(\text{mm}) = - (3862,8/T) - 4,9934 \cdot \log T + 23,3809 \quad (\text{BELZ}^{[73]})$$

Sie stammen aus Veröffentlichungen von WOLF und BELZ.<sup>[72][73]</sup> Der Schmelzpunkt von SiI<sub>4</sub> liegt bei 120,5 °C. Im Bereich zwischen 100 und 120 °C steigt der Dampfdruck für festes SiI<sub>4</sub> von 1,22 auf 4,12 mbar. Für flüssiges SiI<sub>4</sub> steigt er bis 200 °C auf einen Wert von 96 mbar. Mit FactSage™ wurde das Tripelpunktwertepaar zu 121 °C und 0,005 mbar berechnet. Auch hier besteht eine deutliche Differenz zu den von WOLF veröffentlichten Werten und, wie in Kap. 4.6 ab S. 100 zu sehen ist, auch zu den experimentellen Befunden.



**Abb. 14 Dampfdruck von SiI<sub>4</sub> zwischen 100 und 300 °C**

#### 3.4.2.5 Calciumiodid

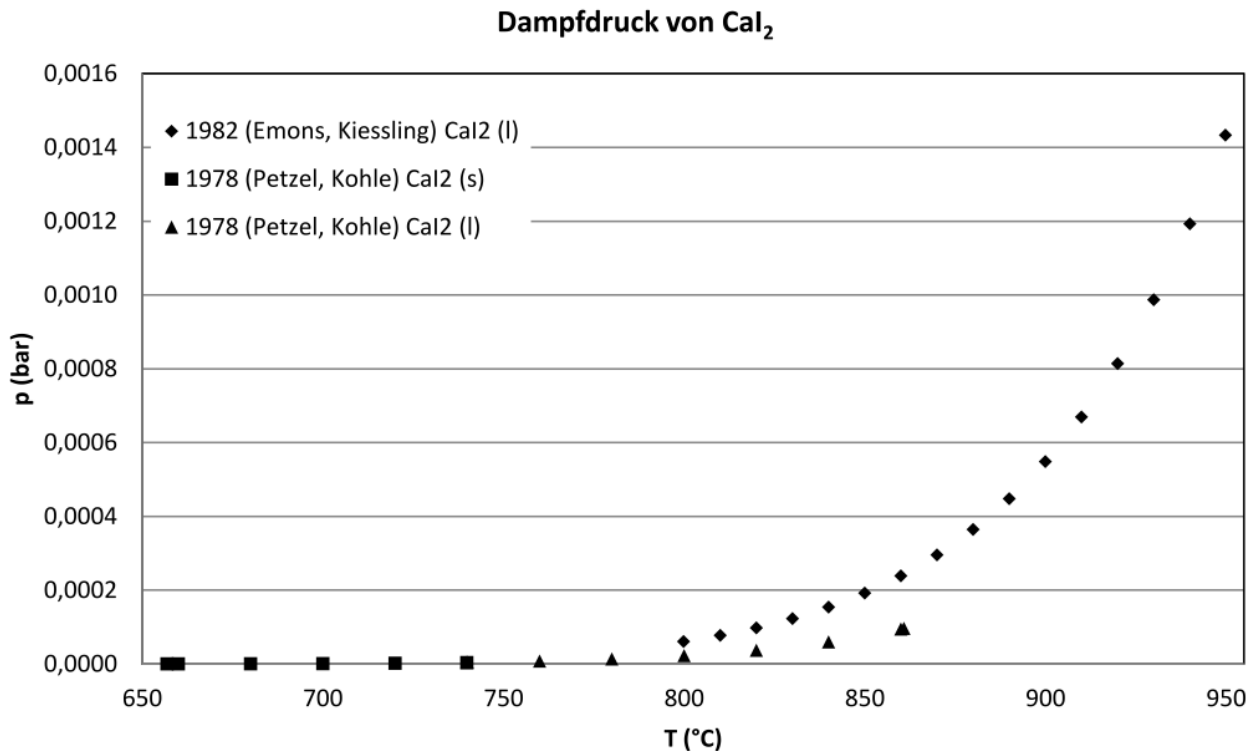
Die im Diagramm (siehe Abb. 15) dargestellten Dampfdruckkurven stammen aus Publikationen von KIESSLING und KOHLE.<sup>[74][75]</sup> Die Funktionen lauten:

von 657 bis 740 °C:  $\log p(\text{atm}) = - (15540/T) + 9,91$  (KOHLE)

von 740 bis 861 °C:  $\log p(\text{atm}) = - (12610/T) + 7,11$  (KOHLE)

von 800 bis 950 °C:  $\log p(\text{atm}) = - (12007/T) + 11,974$  (KIESSLING)

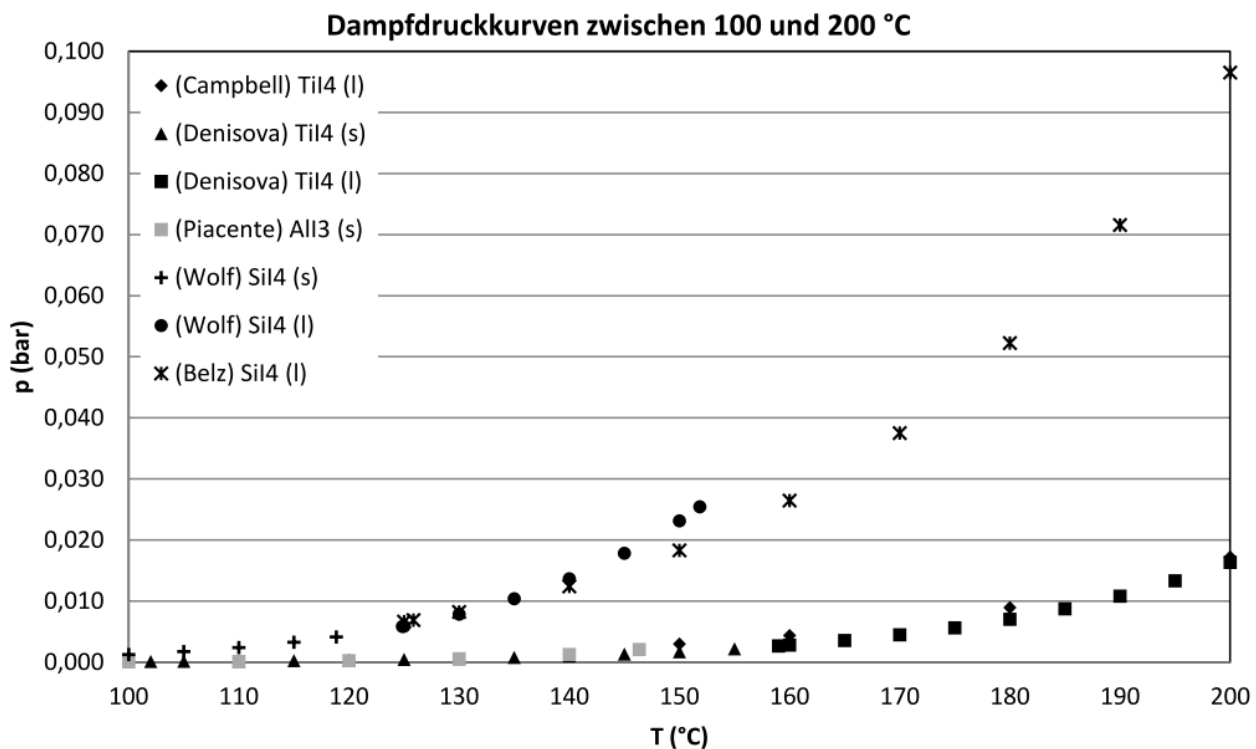
Der Schmelzpunkt von Calciumiodid liegt bei 740 °C. Der Dampfdruck des Feststoffes nah des Schmelzpunktes liegt bei nur  $3,66 \cdot 10^{-3}$  mbar. Auch die Dampfdrücke der flüssigen Phase sind vergleichsweise gering und steigen bis 930 °C nicht über 1 mbar. Das Tripelpunktwertepaar für Calciumiodid ist 778 °C und 0,016 mbar. Selbst bei hohen Temperaturen ist von reinem Calciumiodid so gut wie keine Tendenz zur Sublimation zu erwarten.



**Abb. 15 Dampfdruck von  $\text{CaI}_2$  zwischen 650 und 950 °C**

#### 3.4.2.6 Dampfdrücke zwischen 100 und 200 °C

Im Diagramm (Abb. 15) sind die Dampfdrücke der Iodide zwischen 100 und 200 °C dargestellt. Es fehlen Calciumiodid und Eiseniodid, deren Dampfdrücke in diesem Temperaturbereich bei 0 liegen, sowie Magnesium und Mangan(II)-iodid, für die keine Literaturwerte gefunden werden konnten. Der gewählte Temperaturbereich ist der, der für die Trennung durch Sublimation der niedrig sublimierenden Iodide in Frage kommt. Die Dampfdrücke von Aluminiumiodid und Titaniodid sind fast gleich. Die Werte für Siliciumiodid liegen höher.



**Abb. 16 Dampfdrücke von  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{AlI}_3$  und  $\text{SiI}_4$  zwischen 100 und 200 °C**

### 3.4.3 Schmelzpunkte und Tripelpunktwerte für $\text{MnI}_2$ und $\text{MgI}_2$

Mangan(II)-iodid und Magnesiumiodid sind die einzigen beiden Stoffe, zu denen keine Dampfdruckkurven der Feststoffe gefunden werden konnten. Für Mangan(II)-iodid findet sich in der Literatur nur die Angabe eines Zersetzungspunktes des Feststoffes bei 701 °C. In FactSage™ waren keine Daten zur Berechnung eines Phasendiagramms von  $\text{MnI}_2$  rund um den Tripelpunkt hinterlegt. Für Magnesiumiodid konnte ein Wertepaar für den Tripelpunkt von 634 °C und 7,840 mbar berechnet werden. Auch für Magnesiumiodid ist kein Schmelzpunkt, sondern nur ein Zersetzungspunkt von 634 – 637 °C angegeben.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Eingesetzte Edukte

Tab. 10 eingesetzte Edukte

Name	Abkürzung	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Hersteller
Anatas	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	79,90	Merck
Anatas, reaktiv-gemahlen	rm-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	79,90	IFAD, TU Clausthal
nano-Anatas	n-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	79,90	Alfa Aesar
Titan(III)-oxid	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,76	Sigma Aldrich
Ilmenit, synthetisch	FeTiO <sub>3</sub>	FeTiO <sub>3</sub>	151,73	Alfa Aesar
Ilmenit, reaktiv gemahlen	rm-FeTiO <sub>3</sub>	FeTiO <sub>3</sub>	151,73	IFAD, TU Clausthal
Perowskit	CaTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	135,96	Alfa Aesar
Graphit	G	C	12,01	Riedel-de Haen
Saccharose bzw. Thermolysekohlenstoff	TC	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> C	342,30 12,01	Südzucker
Titan(IV)-iodid	TiI <sub>4</sub>	TiI <sub>4</sub>	555,48	ABCR
Eisen(II)-iodid	FeI <sub>2</sub>	FeI <sub>2</sub>	309,65	ABCR
Aluminium(III)-iodid	AlI <sub>3</sub>	AlI <sub>3</sub>	407,69	Alfa Aesar
Silicium(IV)-iodid	SiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	535,70	Alfa Aesar
Magnesium(II)-iodid	MgI <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	278,11	Sigma Aldrich
Mangan(II)-iodid	MnI <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub>	308,74	Alfa Aesar
Calcium(II)-iodid	CaI <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>	293,88	Sigma Aldrich
Iod	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	126,90	Sigma Aldrich

### 4.2 Analysemethoden

#### 4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

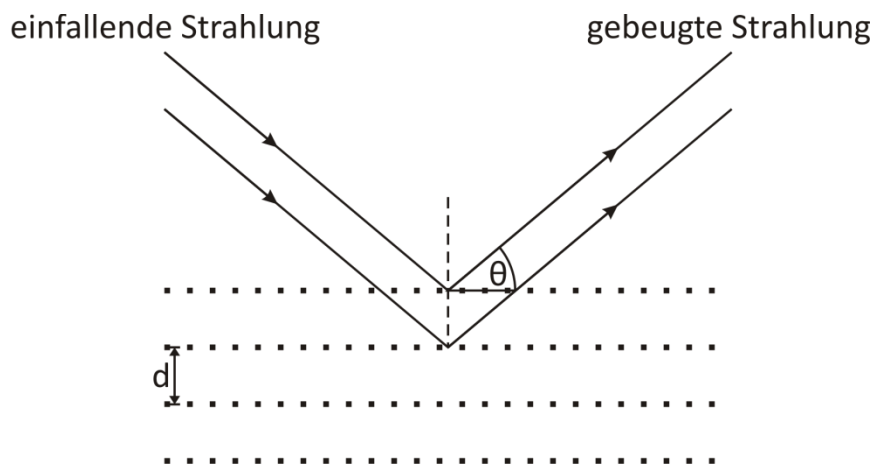
Die Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht die qualitative Analyse fester, kristalliner Substanzen. Dabei wechselwirkt die Röntgenstrahlung mit der Substanz auf atomarer Ebene. An den Gitterebenen des Kristalls wird die Strahlung gebeugt.

Die Beugungsreflexe, die durch einen Detektor winkelabhängig aufgenommen werden, erzeugen ein für jede kristalline Substanz charakteristisches Bild, ähnlich einem Fingerabdruck. Der Winkel  $\theta$ , bei dem Beugungsreflexe erscheinen, kann aus dem Abstand der Gitterebenen  $d$  und der Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$  über die BRAGGSche Gleichung berechnet werden.

$$(35) \quad \sin \theta = n \cdot \frac{\lambda}{2d}$$

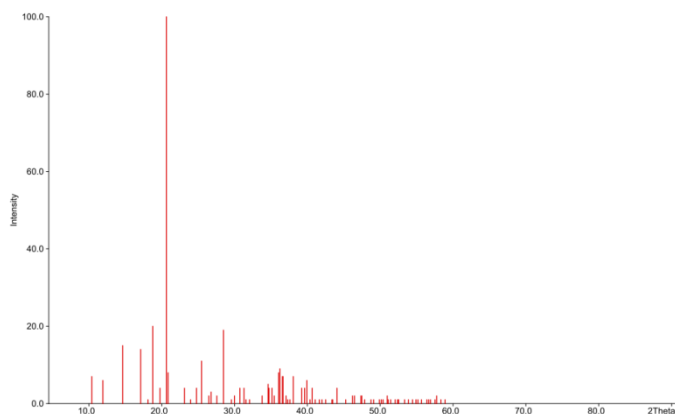
Der Vergleich eines aufgenommenen Diffraktogramms mit Referenzwerten aus einer Datenbank ermöglicht die qualitative Analyse einer Substanz oder eines Substanzgemisches.

#### 4 Experimenteller Teil

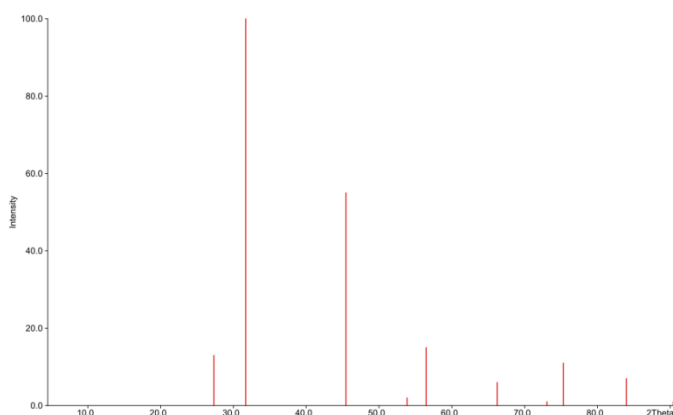


**Abb. 17 Beugung des Röntgenstrahls an Gitterebenen<sup>[76]</sup>**

Die Diffraktogramme können dabei von Substanz zu Substanz sehr unterschiedlich hinsichtlich der Zahl und Lage der Reflexe ausfallen. So erzeugt Natriumchlorid als Verbindung mit einem kubischen BRAVAIS-Gitter ein Diffraktogramm mit sehr wenigen Reflexen (Abb. 19), wohingegen insbesondere organische Verbindungen wie z. B. Glucose kompliziertere Beugungsbilder aufweisen können (Abb. 18).

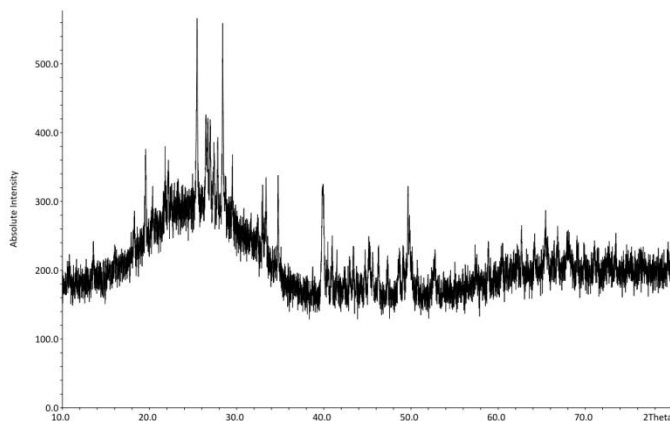


**Abb. 18 Reflexe von Glucose**

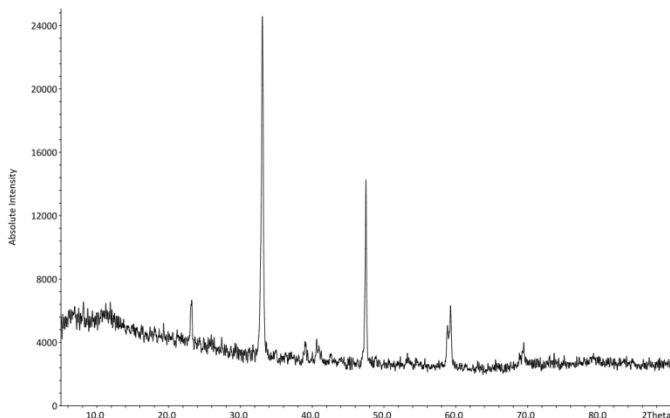


**Abb. 19 Reflexe von Natriumchlorid**

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht weiterhin die Beurteilung der Kristallinität. Eine erste Abschätzung gelingt schon bei der Ansicht des Diffraktogramms. Gibt es einen ausgeprägten sogenannten amorphen Halo (sehr breiter, glockenkurvenartiger Verlauf der Basislinie) im Bereich zwischen 0 und 40 °(2 $\theta$ ) lässt dies auf eine amorphe Substanz schließen (vgl. Abb. 20). Liegen dagegen ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis und schmale Reflexe hoher Intensität vor, so ist von einer hohen und gut ausgeprägten Kristallinität auszugehen (vgl. Abb. 21). Gezeigt sind jeweils unkorrigierte Diffraktogramme.



**Abb. 20 Substanz mit größerem amorphem Anteil**



**Abb. 21 Substanz mit ausgeprägter Kristallinität**

Auch die Bestimmung der Kristallitgröße einer kristallinen Substanz ist anhand eines Pulverdiffraktogramms möglich. Mit Hilfe der DEBYE-SCHERRER-Gleichung lässt sich aus der Halbwertsbreite eines Peaks die Kristallitgröße berechnen. Bedingung ist, dass Kristallite mit einem Durchmesser zwischen 5 und 100 nm vorliegen und die Messung eine hohe Qualität aufweist.<sup>[76]</sup> Unter gewissen Voraussetzungen lässt sich auch eine quantitative Analyse eines Stoffgemisches durchführen oder mit Hilfe der RIETVELD-Verfeinerung die innere Struktur der Elementarzelle herausfinden.<sup>[77]</sup>

#### 4 Experimenteller Teil



**Abb. 22 Röntgenpulverdiffraktometer Stoe Stadi-P mit zwei Messständen**

Für die aufgenommenen Diffraktogramme in dieser Arbeit wurde das Röntgenpulverdiffraktometrie-System Stadi-P der Firma Stoe & Cie., Darmstadt, verwendet (Abb. 22). Dieses Gerät arbeitet mit einer Cu-Röhre zur Erzeugung von  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  und einer Leistung von bis zu 2200 W. Es ist mit zwei Messständen ausgestattet, die sich in der Art ihrer Detektoren unterscheiden (Abb. 23 und Abb. 24).



**Abb. 23 Messstand mit Linear-PSD**



**Abb. 24 Messstand mit Image-Plate-PSD**



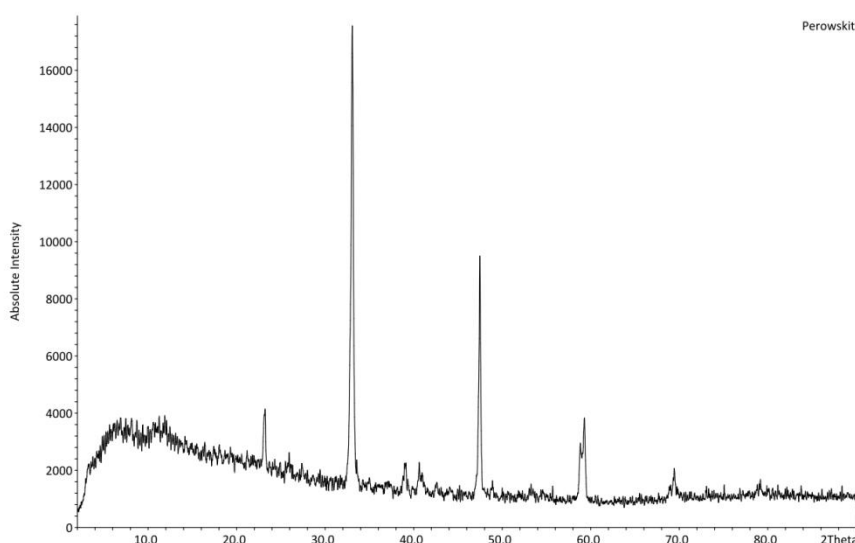
Einerseits gibt es einen Image Plate Position Sensitive Detektor (IP-PSD), andererseits einen Linear-PSD. Das Gerät ermöglicht die Messung von Proben als Transmissionsproben zwischen zwei Kunststofffolien in einem ringförmigen Probenträger, als Kapillarproben in Schichtdicken zwischen 0,1 und 1,0 mm und als Reflexionsproben. Die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgt mit der zum Gerät gehörigen Software WinXPow.

Ein unbearbeitetes Diffraktogramm liefert auf den ersten Blick schon einige Informationen. So sind die Intensitäten der Peaks unter Berücksichtigung von Messdauer, Probendicke sowie Leistung der Röntgenröhre und das Signal-Rausch-Verhältnis ein erster Anhaltspunkt für die Qualität bzw. Kristallinität der Probe. Auch amorphe Bestandteile lassen sich schnell feststellen, da sie sich durch einen glockenkurvenartigen Verlauf der gedachten Basislinie zeigen.

Mit Hilfe der Auswertesoftware wird vom gemessenen Diffraktogramm in aller Regel der Hintergrund abgezogen. Weiterhin können die Messwerte geglättet und der  $2\theta$ -Bereich beschnitten werden. Das Programm ermöglicht ebenso die Skalierung der Messwerte und ihren Export als x-y-Wertetabelle.

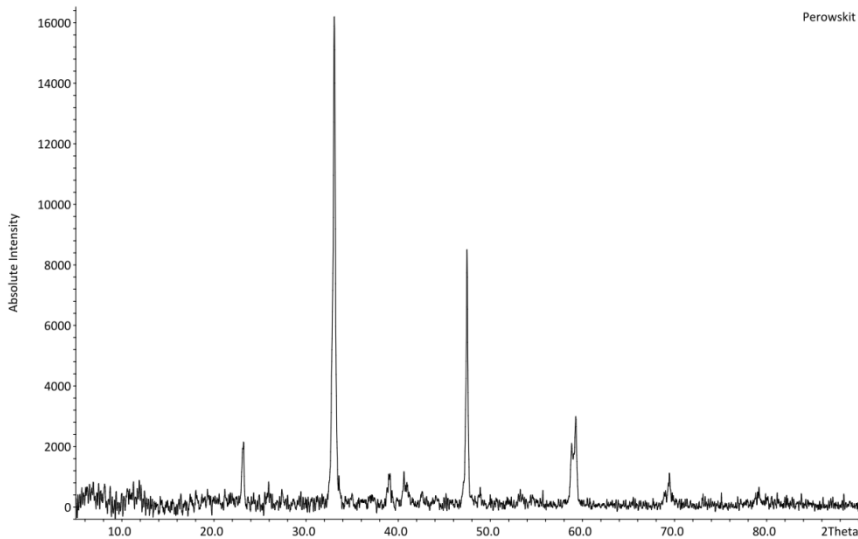
Insbesondere für die Abbildungen mit mehreren Diffraktogrammen (siehe z. B. Kap. 4.3.2, Abb. 36, S. 60) wurden zur besseren Übersicht hintergrundkorrigierte und auf den gleichen Maximalwert skalierte Messwerte benutzt. Der  $2\theta$ -Bereich wurde auf  $20 - 80^\circ(2\theta)$  eingegrenzt, da alle relevanten Peaks in diesem Bereich liegen. Auf die Glättung von Messwerten wurde aber verzichtet, da dies eine starke Messwertmanipulation darstellt.

Zur Verdeutlichung sind drei Beispieldiffraktogramme von Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) gezeigt, die ein unbearbeitetes Diffraktogramm, das gleiche Diffraktogramm mit Hintergrundkorrektur und Beschneidung und das Diffraktogramm mit zusätzlicher Messwertglättung zeigen (Abb. 25, Abb. 26 und Abb. 27).

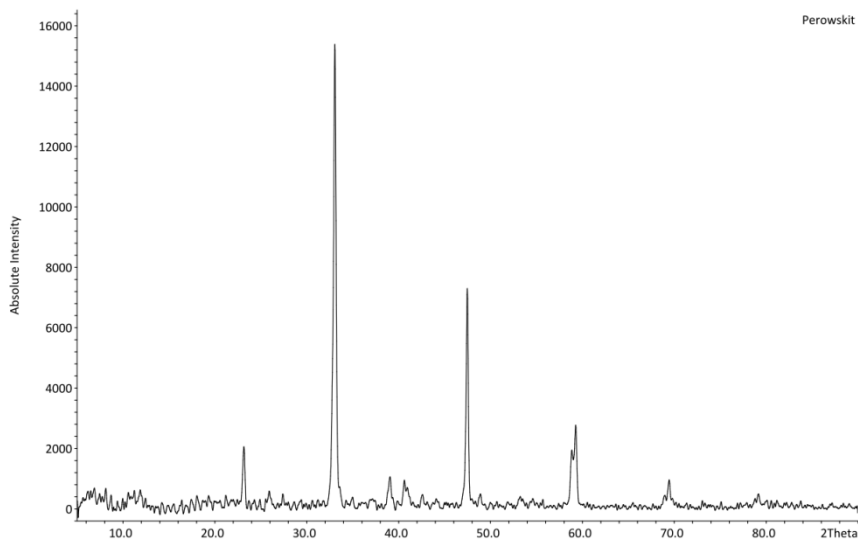


**Abb. 25 unkorrigiertes Diffraktogramm**

## 4 Experimenteller Teil



**Abb. 26** Diffraktogramm nach der Hintergrundkorrektur und Beschneidung



**Abb. 27** geglättetes Diffraktogramm

### 4.2.1.1 Zur Aufarbeitung der Messdaten

Um die Pulverdiffraktogramme wie in Abb. 40 darzustellen, wurden die Messwerte wie folgt verarbeitet: Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte meistens auf einem Transmissionsprobenhalter im IP-PSD-Messstand. Einige wenige Proben wurden in einer Kapillare mit dem Linear-PSD gemessen. In der Regel wurden 4 – 8 Einzelmessungen mit einer Dauer von 16 Minuten aufgenommen. Die Messwerte der Einzelmessungen wurden anschließend addiert. Am IP-PSD lassen sich keine Messwinkelbereiche einstellen. Allerdings sind die Messwerte unter  $5^\circ(2\theta)$  unbrauchbar, da hier der Primärstrahlenfänger auch die Streustrahlung abfängt. Die aufaddierten Diffraktogramme wurden also auf  $5 - 90^\circ(2\theta)$  zugeschnitten. Anschließend erfolgte eine Hintergrundkorrektur. Zuletzt werden die Diffraktogramme auf eine Maximalintensität von 100 normiert und als x-y-Wertetabelle in einer Textdatei zur weiteren Verarbeitung in Microsoft Excel gespeichert.

Die x-y-Werte wurden aus der Textdatei in Excel importiert. Zur Darstellung mehrerer Kurven übereinander versetzt wurde ein Offset-Wert zu den Messwerten addiert. In den jeweiligen Diffraktogrammen wurden die Reflexe der gefundenen Phasen mit farbigen Punkten markiert. Jeder Punkt einer Farbe steht hier für einen (Haupt-)Reflex. Die Werte sind den Referenzeinträgen der Datenbank „International Crystal Diffraction Database“ (ICDD) entnommen.

Für die Phasenanalyse wurden folgende Datensätze der ICDD verwendet:

**Tab. 11 zur Phasenanalyse verwendete ICDD-Sätze**

Summenformel	Name	ICDD-Nummer
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Anatas	21-1276
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Rutil	21-1272
<b>FeTiO<sub>3</sub></b>	Ilmenit	29-733
<b>C</b>	Graphit	41-1487
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	Perowskit	22-153
<b>Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub></b>		50-791
<b>Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>		50-787, 77-1392
<b>Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub></b>		11-217
<b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		10-63, 43-1033, 74-2277
<b>TiC</b>	Khamrabaevit	32-1383
<b>Fe</b>	Eisen	6-696
<b>FeNi</b>	Eisen-Nickel	47-1405
<b>KI</b>	Kaliumiodid	89-3621

#### 4.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz RFA) erlaubt die qualitative und quantitative Elementanalyse von Stoffgemischen. Mithilfe von Röntgenstrahlen werden dabei innere Elektronen der Atome herausgeschlagen. Elektronen äußerer Schalen füllen diese Lücke unter Abgabe von Photonen aus. Die emittierten Photonen haben für jedes Element spezifische Energien bzw. Wellenlängen. Bei einem Stoffgemisch entsteht also insgesamt polychromatische Röntgenstrahlung. Diese wird an einem sogenannten Analysatorkristall gebeugt, dabei in die Einzelwellenlängen aufgespalten und anschließend detektiert. Es handelt sich dann um wellenlängendispersive Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometrie (WDXRF). Anhand der entstehenden Beugungsmuster erfolgt die Bestimmung der Elemente, die Intensitäten der Reflexe liefern den Anhaltspunkt für die quantitative Bestimmung.

Der Methode sind Grenzen gesetzt, da sich leichtere Elemente als Natrium nicht bzw. nicht zuverlässig bestimmen lassen. Die von ihnen emittierte Röntgenstrahlung wird sehr leicht absorbiert und dringt nicht in den Detektor ein. Kritisch ist weiterhin die zuverlässige Bestimmung von Elementen, die direkt nebeneinander im Periodensystem stehen, also eine fast gleiche Zahl an Elektronen haben. Sie absorbieren gegenseitig die von ihnen emittierte Röntgenstrahlung zu einem gewissen Teil.

## 4 Experimenteller Teil

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden von M. Zellmann am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe an der TU Clausthal mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma Bruker AXS, Typ S4 Pioneer, durchgeführt. Im vorliegenden Fall wurde oxidisches Material (Roh-Ilmenit) mit Lithiumtetraborat vermahlen, bei ca. 1000 °C aufgeschossen und zu einer Schmelzaufschlusstablette gegossen. Die Analyse wurde dann an der Tablette durchgeführt.

**Tab. 12 RFA-Analyse einer Ilmenitprobe (Angaben in Atom-% des Metallanteils der Gesamtprobe)**

Element	Ti	Fe	Si	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ba	Zn
Atom-%	45,14	44,14	2,13	1,41	1,31	0,47	0,34	0,17	0,08	0,08

Element	V	Nb	K	Cu	Ni	Pb	Zr	Sr	LOI
Atom-%	0,07	0,07	0,06	0,05	0,02	0,02	0,01	0,00	4,42

### 4.2.2.1 Zur Aufarbeitung der Messdaten

Das Analysenergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse gibt den Massenanteil eines Metalloxids an der Masse der Gesamtprobe nach dem Aufschluss an. Um das Stoffmengenverhältnis der in der Probe enthaltenen Metalle miteinander vergleichen zu können, müssen die Analysenwerte mit entsprechenden Molmassen umgerechnet werden. Daraus ergeben sich dann auch die Stoffmengen der enthaltenen Metalle, die dann zueinander ins Verhältnis gesetzt werden können.

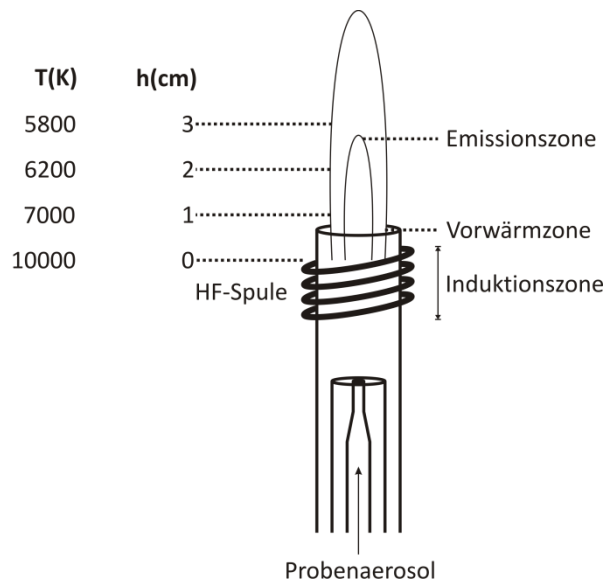
### 4.2.3 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES ermöglicht die qualitative und quantitative Elementanalyse von wässrigen Proben. Dabei wird ein Aerosol der gelösten Probensubstanz mit einem durch einen Hochfrequenzgenerator bei 20 – 50 MHz erzeugtes Argonplasma in Kontakt gebracht. Die Energiezufuhr durch das 6000 – 12000 K heiße Plasma regt Atome und Ionen im Aerosol zur Emission im sichtbaren Bereich des Lichts an. Die entstehenden Linienspektren sind für jedes Element charakteristisch. Eine Spektrallinie entspricht dabei der Differenz zwischen zwei Energiezuständen eines Außenelektrons, das angeregt wurde und auf ein niedrigeres Energieniveau zurückfällt. Elemente mit wenigen Außenelektronen zeigen linienärmere Spektren als Elemente mit mehreren Außenelektronen.

Neben dem Generator, der Plasmafackel und dem Probenzerstäuber vervollständigt ein Spektrometer das Analysesystem. Die Verwendung von Polychromatoren ermöglicht dabei die gleichzeitige Bestimmung von bis zu 70 Elementen. Anhand der Intensität der charakteristischen Spektrallinien wird auf die Konzentration eines Elements in der vorliegenden Lösung geschlossen.

Der Aufbau der Plasmafackel ist in Abb. 28 dargestellt. Sie besteht aus drei konzentrisch angeordneten Quarzröhren, wobei durch die äußere das Argongas zur Erzeugung des Plasmas mit 10 – 15 L/min eingeleitet und durch die innerste das Probenaerosol mit 0,5 – 1,5 L/min eingesprüht wird. Durch die mittlere Röhre kann zusätzlich Argon zur Verdünnung der Probe mit

0 – 1,5 L/min eingeleitet werden. Zur Initialzündung der Fackel wird Argon durch einen TESLA-Funken ionisiert. Die erzeugten Elektronen und Ionen werden von dem Hochfrequenzfeld der Kupferspule beschleunigt und ionisieren weitere Argonatome im Gas. Es heizt sich dabei selbst auf. Die weitere Energiezufuhr erfolgt über das Hochfrequenzfeld, indem ständig Elektronen und Argonionen zur Kollision mit anderen Argonatomten gebracht werden. Es entsteht ein sogenanntes induktiv gekoppeltes Plasma (ICP).<sup>[78]</sup>



**Abb. 28 Schema der Plasmafackel mit Kupferspule, Flammenzonen und Temperaturangaben<sup>[78]</sup>**

Für die Analyse wässriger Proben wurde ein ICP-OES-System der Firma Spectro genutzt (Abb. 29). Es kann sowohl als Simultan- als auch als Sequenz-Spektrometer betrieben werden. Es verfügt über einen Crossflow-Zerstäuber und Echelle-Monochromatoren.



**Abb. 29 ICP-OES Spectroflame Spectro**

#### 4.2.3.1 Zur Aufarbeitung der Messdaten

Das Analysenergebnis gibt die Massenkonzentration an Metallionen in der untersuchten Lösung an. Zunächst wird in die Stoffmengenkonzentration umgerechnet und mit der Molmasse der Metalliodide multipliziert. Die erhaltenen Werte werden zueinander ins Verhältnis gesetzt und der

## 4 Experimenteller Teil

Massenanteil der jeweiligen Iodide an der untersuchten Phase aus dem Langkolben kann angegeben werden.

### 4.2.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Neben der ICP-OES-Methode eignet sich auch die Atomabsorptionsspektrometrie (im folgenden kurz AAS) zur qualitativen und quantitativen Analyse von Kationen in wässrigen Proben.

Bei der AAS wird die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen durch die Atome eines zu analysierenden Elementes genutzt. Die Umwandlung der wässrigen Lösung in Einzelatome erfolgt in einer Atomisierungseinheit. Je nach Atomisierungseinheit können AAS-Geräte eingeteilt werden in

- Flammen-AAS (F-AAS),
- AAS mit elektrothermischer Aufheizung im Graphitrohrföfen (GF-AAS),
- AAS mit Kaltdampftechnik (CV-AAS) und
- AAS mit Kontinuumsstrahler und hochauflösendem Echelle-Doppelmonochromator (HR-CS-AAS).

Für die während dieser Arbeit durchgeführten AAS-Analysen wurde das Flammen-AAS-Gerät analyticJena novAA 350 verwendet. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf ein Gerät dieser Bauart.

Für jedes zu analysierende Element gibt es bestimmte Lichtquellen für die AAS. Sie senden Licht hoher Intensität in dem Wellenlängenbereich aus, der vom Element bevorzugt absorbiert wird. Zwischen der Lichtquelle und dem Detektor befindet sich der Bereich, in dem die gelöste Probe in eine Acetylen-Flamme zerstäubt und dort atomisiert wird. Das nachzuweisende Element absorbiert Strahlung in seinem charakteristischen Wellenlängenbereich und der Detektor registriert eine Abnahme der Intensität. Somit ist ein qualitativer Nachweis erbracht. Zur Quantifizierung der Konzentration des Elementes in der Lösung muss zunächst eine Messreihe mit bekannten Konzentrationen aufgenommen werden. Aus ihnen wird eine Kalibriergerade erstellt.

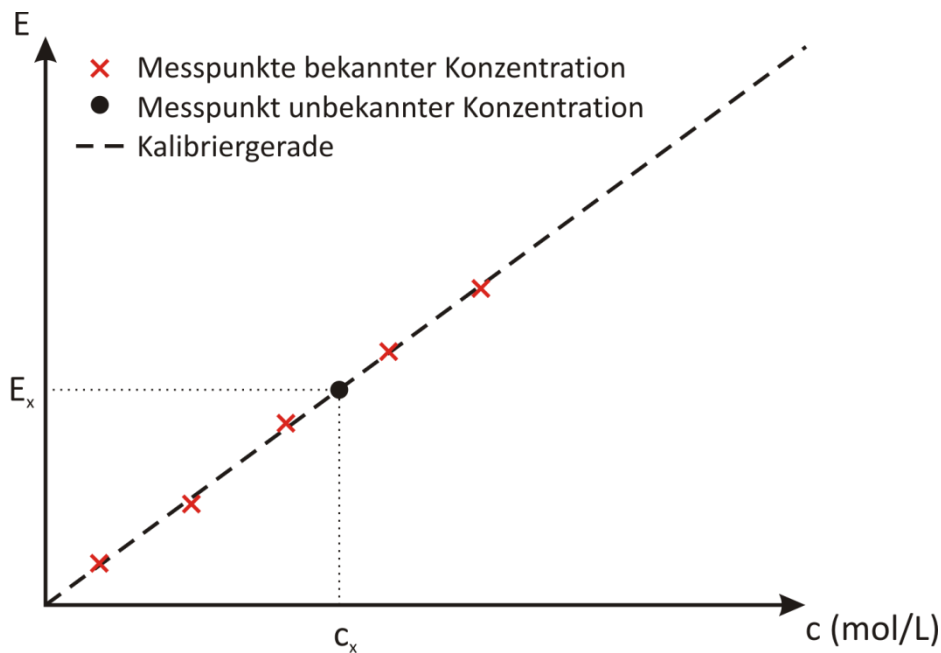
$$(36) \quad E = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \text{ (LAMBERT-BEERSches Gesetz)}$$

Es gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz mit der Extinktion  $E$ , der Anfangsintensität  $I_0$ , der gemessenen Intensität  $I$ , dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der Konzentration der Probelösung  $c$  und der Schichtdicke  $d$ .

Die Extinktion  $E$  (Absorbanz des Materials für Licht der Wellenlänge  $\lambda$ ) ist nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz linear-proportional zur Konzentration  $c$ .

$$(37) \quad E \propto c$$

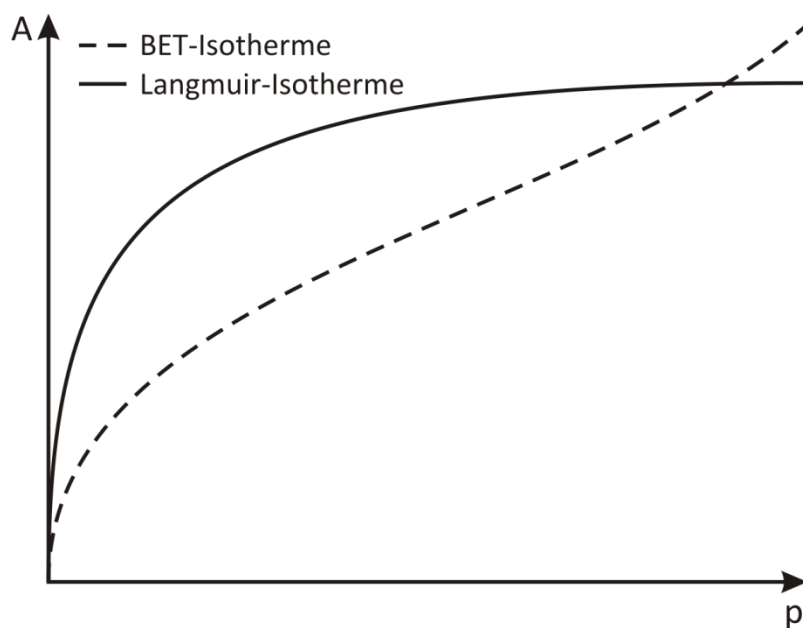
So lässt sich die unbekannte Konzentration  $c_x$  durch Messung der Extinktion  $E_x$  anhand eines  $c$ - $E$ -Diagramms wie in Abb. 30 leicht bestimmen.



**Abb. 30 c-E-Diagramm mit Kalibriergerade zur Bestimmung einer unbekannten Konzentration**

#### 4.2.5 Bestimmung von Oberfläche und Porosität durch Physisorption

Die spezifische Oberfläche eines Stoffes kann durch Messung der Physisorption eines Testgases, z. B. Stickstoff, an der Oberfläche von Partikeln gemessen werden. Zur Vorbereitung der Messung wird die Probe evakuiert. Anschließend wird eine bestimmte Menge Testgas kontrolliert hinzudosiert. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird zur Auswertung die Adsorption  $A$ , also das Massenverhältnis zwischen Sorbat und Sorbent, gegen den Druck  $p$  aufgetragen. Die Prozedur wird mehrmals wiederholt.



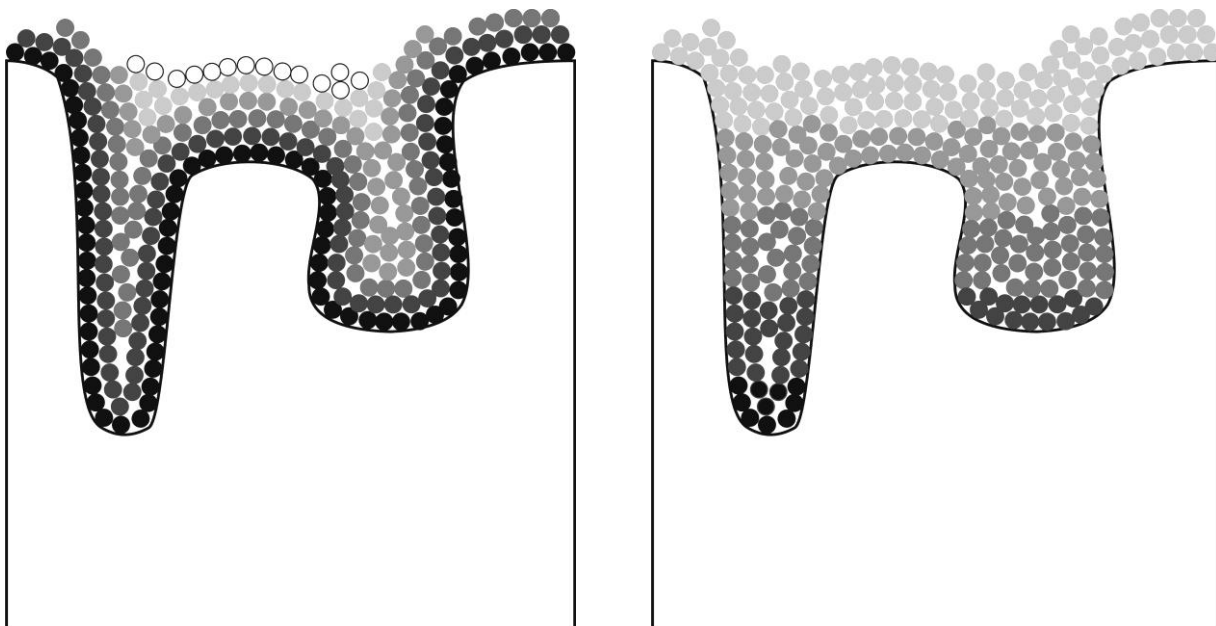
**Abb. 31 Physisorptionsisothermen nach LANGMUIR und BRUNAUER-EMMET-TELLER**

#### 4 Experimenteller Teil

Durch die Ausbildung einer physisorbierten Schicht an der Oberfläche der Partikel zeigt die Isotherme zunächst einen starken Anstieg. Es gibt verschiedene Modelle zur Sorption an Oberflächen. Oft genutzt werden die Modelle nach LANGMUIR und BRUNAUER-EMMET-TELLER (BET). Während das LANGMUIR-Modell von einer monomolekularen Sorptionsschicht ausgeht, lässt das BET-Modell auch Multilagen zu. Beim LANGMUIR-Modell kann eine maximale Beladung des Sorbenten erreicht werden, während beim BET-Modell eine unendliche Beladung theoretisch möglich ist.

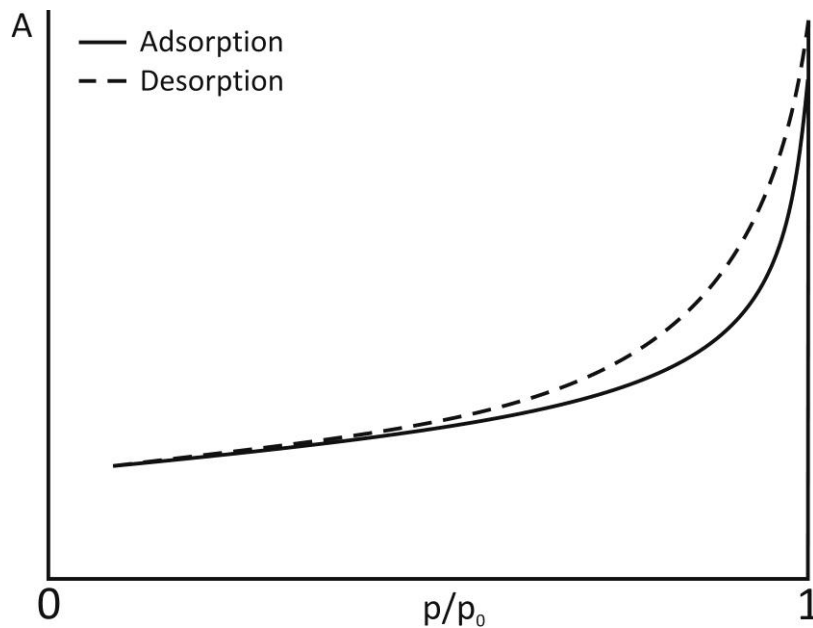
Zur Berechnung der Oberfläche dienen dann die Berechnungsformeln nach LANGMUIR bzw. BET.

Zur Bestimmung des Porenvolumens wird der Druck im Messkolben immer weiter erhöht. Da die Oberfläche innerhalb einer Pore zunächst einfach und dann nach und nach mehrfach mit physisorbierten Schichten an Testgas belegt wird, wird bei einem gewissen Druck ein Zustand erreicht, der einer Flüssigkeit in der Pore entspricht. Wird der Druck nun wieder abgesenkt, werden diese Schichten aber nicht wieder nach und nach abgebaut, wie sie aufgebaut wurden. Das physisorbierte Testgas innerhalb der Pore verhält sich eher wie eine Flüssigkeit, die verdampft und deren Füllstand in der Pore nun langsam absinkt (vgl. Abb. 32). Dies zeigt sich in einem Diagramm, das Sorption und Desorption zeigt, als Hysterekurve. Der Verlauf der Kurve lässt dann eine Aussage über Porenvolumen und Porenbeschaffenheit zu (Abb. 33).



**Abb. 32 schematische Darstellung von Adsorptions- und Desorptionsschichten**





**Abb. 33 Adsorptions- und Desorptionsisotherme**

Zur Bestimmung der Sorptionsisotherme von drei Titandioxid-Spezies (nano-Anatas, normaler Anatas, Anatas aus Ilmenit-Drucklaugung) wurde ein „Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020)“ der Firma Micromeritics verwendet. Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. R. Kuwertz und Dipl.-Chem. N. Kruse, Institut für chemische Verfahrenstechnik an der TU Clausthal, durchgeführt.

### 4.3 Reduktion von titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial

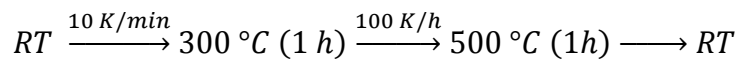
Für die Reduktionsexperimente wurden sowohl verschiedene titanoxidhaltige Ausgangsmaterialien als auch unterschiedliche Kohlenstoffe verwendet. Im Einzelnen waren dies:

- Anatas-Pulver ( $\text{TiO}_2$ )
- Anatas-Pulver, 32 nm Korngröße (n- $\text{TiO}_2$ )
- reaktiv-gemahlenes Anaspulver, gewonnen aus Ilmenit-Drucklaugung (rm- $\text{TiO}_2$ )
- Titan(III)-oxid-Pulver ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )
- reaktiv-gemahlenes Ilmenit-Pulver (rm- $\text{FeTiO}_3$ )
- synthetisches Ilmenit-Pulver ( $\text{FeTiO}_3$ )
- synthetisches Perowskit-Pulver ( $\text{CaTiO}_3$ )
- Graphitstaub (G)
- Thermolysekohlenstoff aus Saccharose (TC)

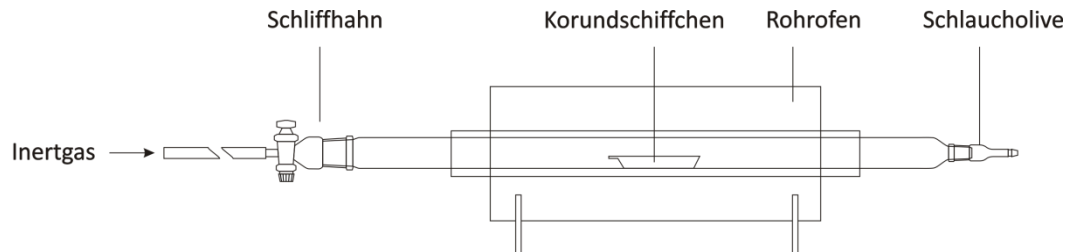
#### 4.3.1 Vorbereitung der Proben zur Umsetzung mit Thermolysekohlenstoff

Titandioxid- oder Ilmenit-Pulver wurden mit Saccharose in einem Keramikmörser innig vermischt und anschließend in ein Korundschiffchen überführt. Dieses wurde in einem Quarzrohr in der heißen Zone eines Rohrofens platziert und unter einem leichten Schutzgasstrom (Argon bzw. Helium) erhitzt. Das Temperaturprogramm wurde wie folgt festgelegt:

#### 4 Experimenteller Teil

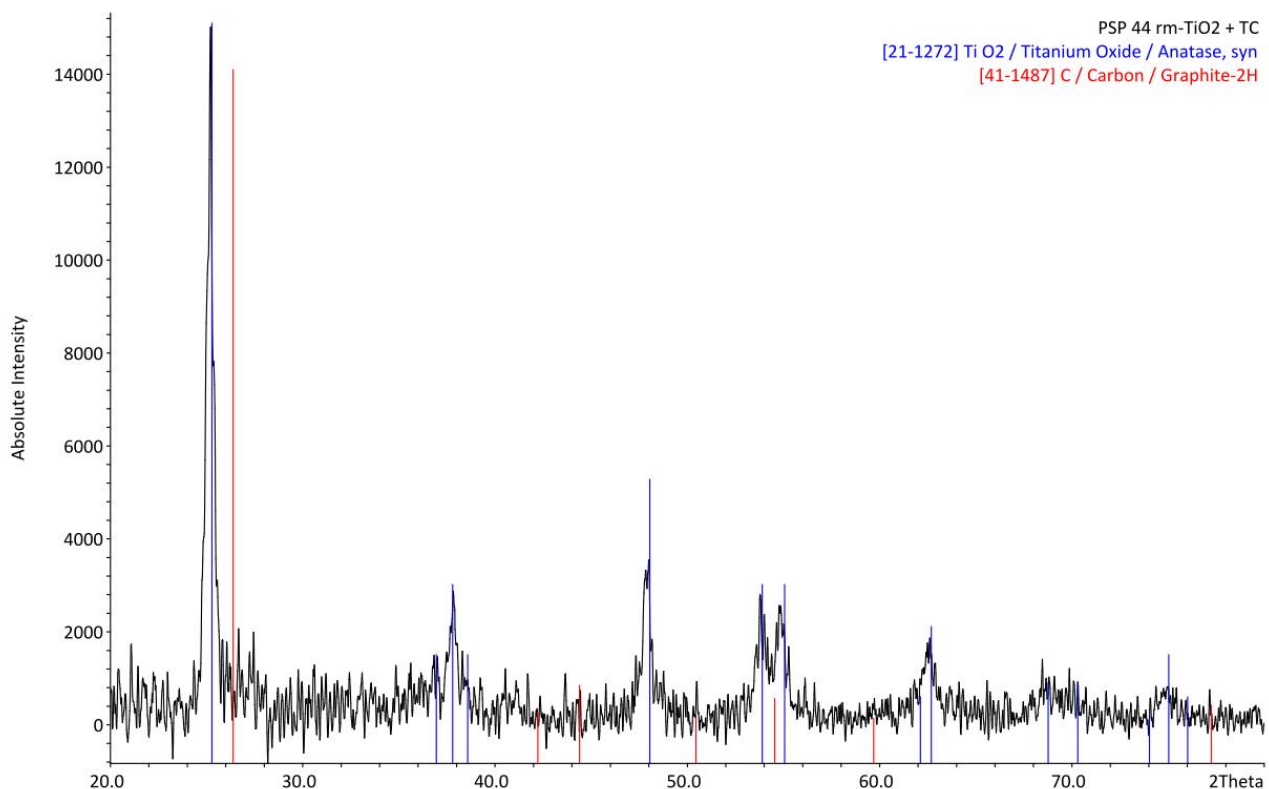


Nachdem die Apparatur sich wieder abgekühlt hatte, wurde das Schiffchen aus dem Reaktionsrohr genommen, das schwarze Reaktionsprodukt in einem Mörser ein wenig zerstoßen und dann zur weiteren Verwendung in ein Schnappdeckelglas überführt.



**Abb. 34** Apparatur zur Thermolyse von Saccharose

Diffraktogramme von den Reaktionsprodukten der Thermolyse zeigen keinen Kohlenstoff an. Dieser liegt in amorpher Form vor und wechselwirkt deshalb nicht mit Röntgenstrahlung. Das Beispieldiffraktogramm (Abb. 35) einer kohlenstoffhaltigen Probe zeigt keine Reflexe an, die mit der Referenz Graphit-2H übereinstimmen.



**Abb. 35** Diffraktogramm eines thermolysierten Titandioxid-Saccharose-Gemisches

## 4.3.2 Anatas und Graphit

Tab. 13 Ansatzübersicht Anatas und Graphit

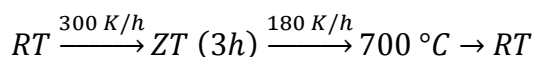
Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 36	TiO <sub>2</sub> + C	TiO <sub>2</sub> + G @ 1000 °C (3 h)
PSP 37	TiO <sub>2</sub> + C	TiO <sub>2</sub> + G @ 1100 °C (3 h)
PSP 38	TiO <sub>2</sub> + C	TiO <sub>2</sub> + G @ 1200 °C (3 h)
PSP 39	TiO <sub>2</sub> + C	TiO <sub>2</sub> + G @ 1300 °C (3 h)
PSP 40	TiO <sub>2</sub> + C	TiO <sub>2</sub> + G @ 1400 °C (3 h)

**Ansatzberechnung:**

Titandioxid und Graphit werden im molaren Verhältnis 1 : 4 miteinander vermischt. Für 2 g Probenmenge entspricht dies einer Mischung aus 0,75 g TiO<sub>2</sub> und 1,25 g Graphit.

**Durchführung:**

Titandioxid (Anatas) und Spektralkohle (Graphit) werden im molaren Verhältnis von 1 : 4 abgewogen und innig miteinander vermengt. Etwa 200 mg des Gemisches werden in ein Korundschiffchen gegeben und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird mit Hitzeschilden und Begasungsflanschen versehen, mit Argon gespült und dann mit folgendem Temperaturprogramm betrieben:



Nach dem Abkühlen wird das Korundschiffchen entnommen und das jeweils entstandene Pulver röntgendiffraktometrisch analysiert.

**Beobachtung:**

Das Pulver erschien vor der Reaktion mit dunkelgrauer Färbung. Mit zunehmender Maximaltemperatur änderte sich die Farbe des Produktpulvers zunehmend von dunkelgrau zu blauschwarz.

**Auswertung:**

Bei 1000 und 1100 °C veränderte sich die Probe optisch nicht. Die Röntgendiffraktogramme (Abb. 36 und Tab. 14) zeigen keine Reduktionsprodukte. Lediglich die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil fand vollständig statt. Die Reduktion bei 1200 °C zeigt im Diffraktogramm eine unvollständige Umsetzung und lieferte Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> als Produkt. Auch bei 1300 °C verläuft die Reduktion innerhalb von 3 Stunden nicht vollständig. Als Produkt erscheint diesmal aber die stärker reduzierte Spezies Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neben Rutil. Eine Reduktionstemperatur von 1400 °C sorgte dafür, dass im Diffraktogramm kein Rutil mehr zu finden war. Neben Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erscheint nun aber auch Titancarbid TiC.

## 4 Experimenteller Teil

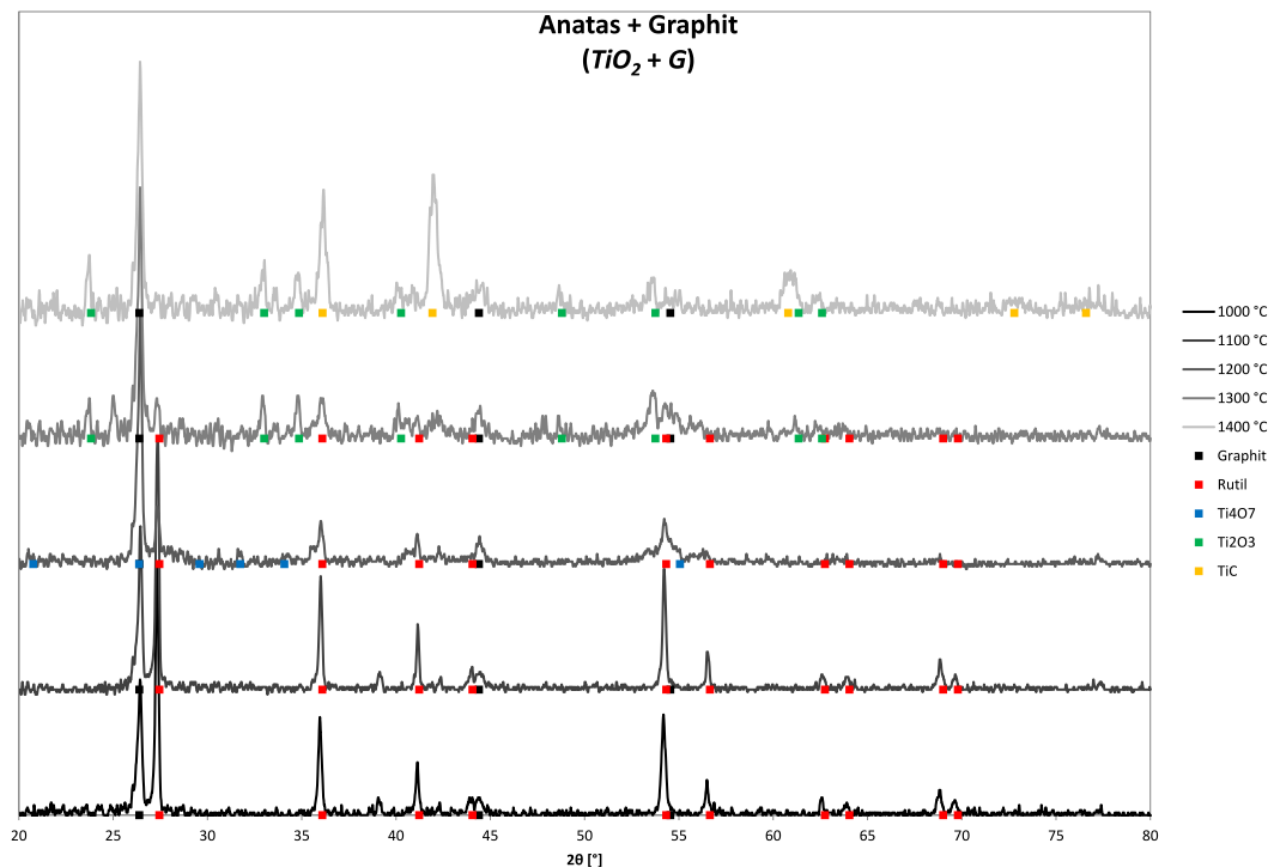


Abb. 36 Pulverdiffraktogramme ( $TiO_2 + G$ )

Tab. 14 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	PSP 36 1000 °C	PSP 37 1100 °C	PSP 38 1200 °C	PSP 39 1300 °C	PSP 40 1400 °C
C					
$TiO_2$					
$Ti_4O_7$					
$Ti_2O_3$					
TiC					

### Schlussfolgerungen:

Erst bei 1200 °C fand eine Reaktion zwischen Graphit und Titandioxid statt, die zunächst  $Ti_4O_7$  und bei 1300 °C  $Ti_2O_3$  lieferte. In dieser Zusammensetzung der Edukte lässt sich eine Reduktion zu  $Ti_2O_3$  im Bereich von 1100 °C oder noch geringer nicht verwirklichen.

## 4.3.3 Anatas und Thermolysekohlenstoff

Tab. 15 Ansatzübersicht (TiO<sub>2</sub> + TC)

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 01	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1000 °C (1,5 h)
PSP 02	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1050 °C (1,5 h)
PSP 04	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1200 °C (6,5 h)
PSP 10	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 900 °C (3 h)
PSP 11	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1000 °C (3 h)
PSP 12	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1100 °C (3 h)
PSP 18	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1300 °C (3 h)
PSP 19	TiO <sub>2</sub> + Zucker	TiO <sub>2</sub> + TC @ 1400 °C (3 h)

**Ansatzberechnung:**

Für die Probe PSP 04 wurden 319 mg (4 mmol) TiO<sub>2</sub> und 227 mg (0,66 mmol) Saccharose eingewogen. Das entspricht einem Molverhältnis von 6 : 1. Nach der Thermolyse sollte dies einem Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnis von 1 : 1 entsprechen.

**Durchführung:**

Für Proben PSP 01 und 02 wurde zunächst Titandioxid-Pulver mit 70 %-iger Saccharose-Lösung versetzt und im Porzellantiegel langsam bis zur Rotglut erhitzt. Das Produkt wurde gemahlen und zu einer Komprette verarbeitet. Die Komprette wurde dann in einem in einem Quarzschiffchen in einem Quarzrohr auf 1000 °C (PSP 01) bzw. für 1,5 h auf 1050 °C (PSP 02) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt röntgendiffraktometrisch untersucht.

Für Probe PSP 04 wurden die angegebenen Mengen an Anatas und Saccharose eingewogen, im Quarztiegel vermischt und in diesem in einem Quarzrohr unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Gasbrenners thermolysiert. Das verkohlte Gemisch wurde anschließend gemörser und zu einer Komprette verarbeitet. Diese wurde danach für 6,5 h bei 1200 °C unter schwach fließender Argonatmosphäre im Rohrofen geglüht.

Die Proben PSP 10 – 12, 18 und 19 wurden nach dem in 4.3.1 angegeben Weg vorbereitet und dann nach folgendem Temperaturprogramm thermisch behandelt:

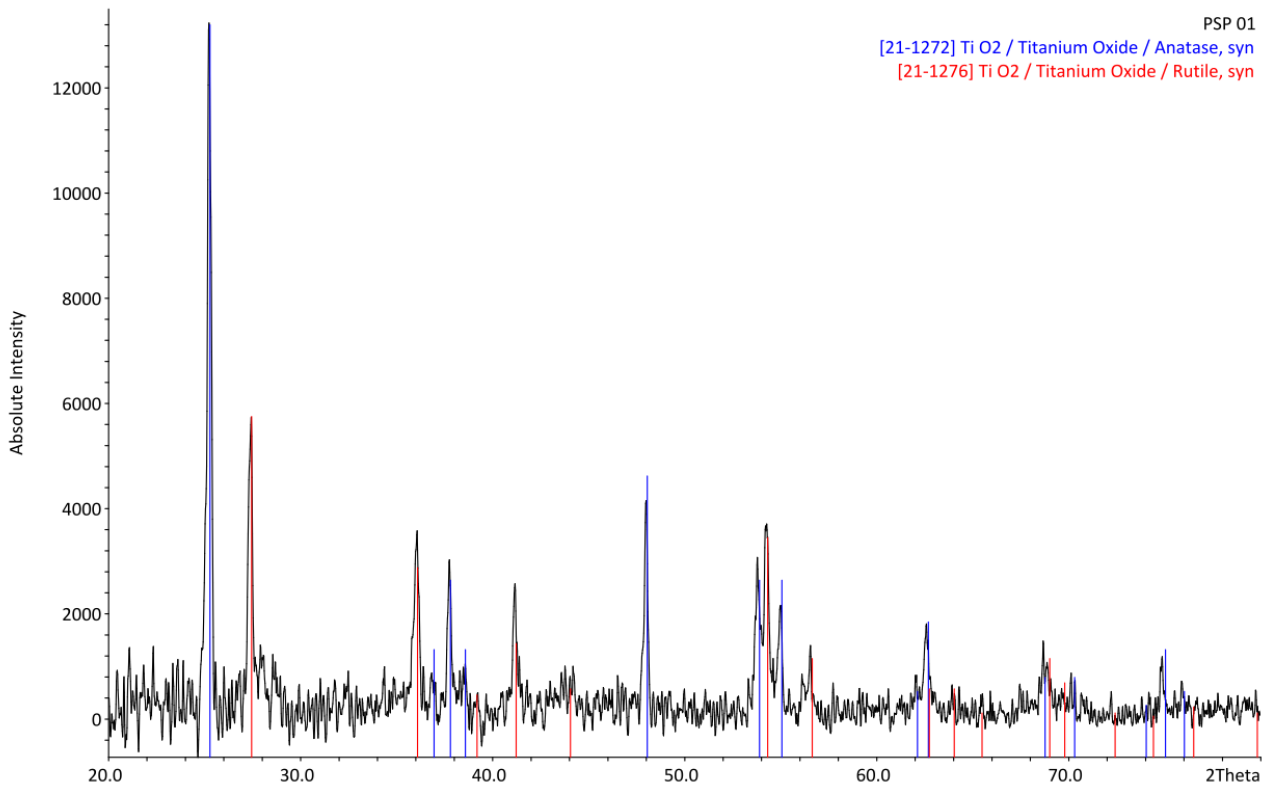
$$RT \xrightarrow{10\text{ K/min}} ZT - 100\text{ K (30 min)} \xrightarrow{5\text{ K/min}} ZT(3\text{ h}) \rightarrow RT$$

**Beobachtungen:**

Die ursprünglich graue Komprette der Probe PSP 04 war nach dem Glühen oberflächlich weiß, an der Unterseite blauschwarz bis rotbraun verfärbt. Die Kompreetten der Versuche PSP 10 – 12, 18 und 19 waren vor dem Glühen dunkelgrau und anschließend schwarz.

### Auswertung:

Das Erhitzen des  $\text{TiO}_2$ -TC-Gemisches auf 900 °C führt nach mehreren Stunden Haltezeit nicht zur Reduktion.  $\text{TiO}_2$  liegt sowohl als Anatas- als auch als Rutil-Modifikation vor. Die Umwandlung von metastabilem Anatas zu Rutil beginnt ab etwa 800 °C (siehe Abb. 37)



**Abb. 37 Pulverdiffraktogramm PSP 01**

Gegenüber PSP 01 hat die Erhöhung der Maximaltemperatur bei PSP 02 auf 1050 °C lediglich dazu geführt, dass der eingesetzte Anatas sich fast vollständig zu Rutil umgesetzt hat. Die Reflexe für Anatas sind sehr schwach im Vergleich zu denen von Rutil (siehe Abb. 38). Eine Temperatur von 1200 °C für 6,5 h führt zu einer teilweisen Reduktion des Titandioxid-Pulvers. Es entsteht Titan(III)-oxid  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  aber auch Rutil ist noch vorhanden. Das Signal-Rausch-Verhältnis dieser bereits hintergrundkorrigierten Aufnahme ist sehr niedrig. Eine zuverlässige Zuordnung der noch übrigen Peaks ist so nicht möglich und würde unter Umständen zu falschen Schlussfolgerungen führen (siehe Abb. 39).

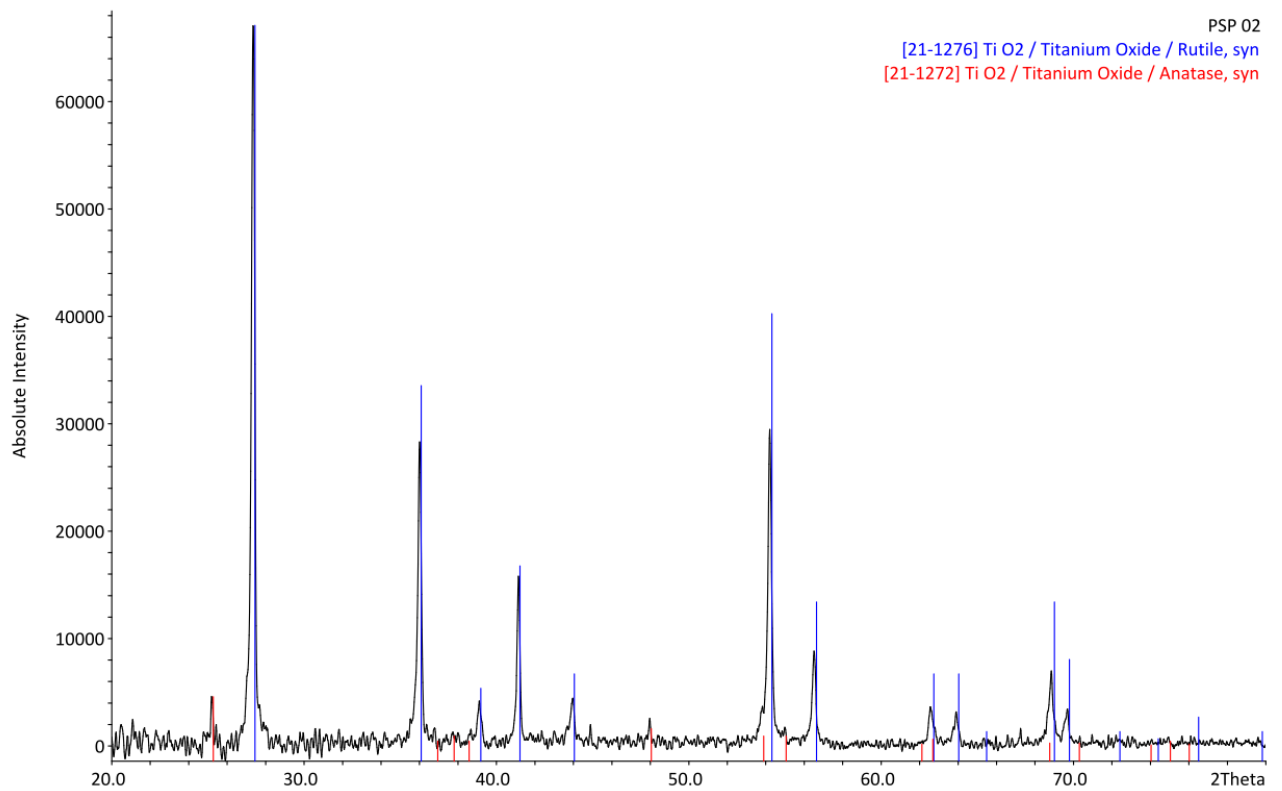


Abb. 38 Pulverdiffraktogramm PSP 02

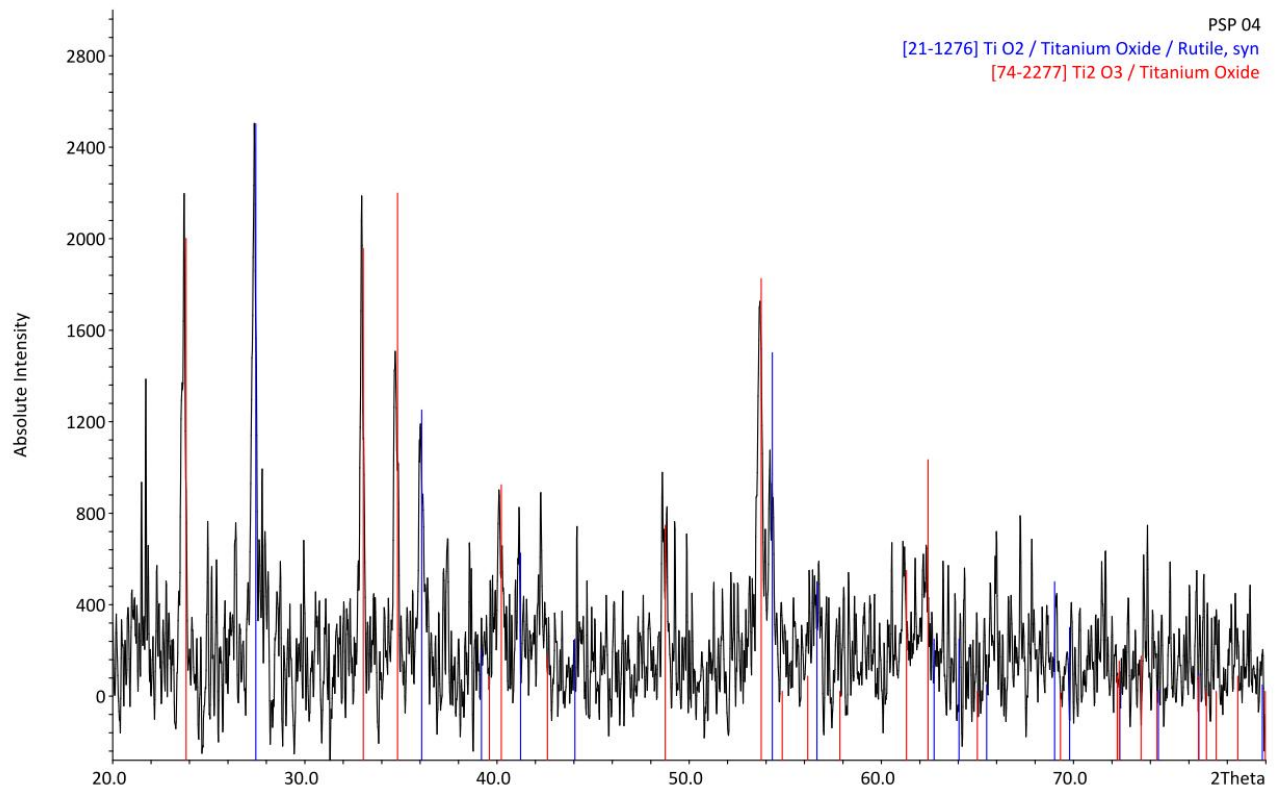


Abb. 39 Pulverdiffraktogramm PSP 04

#### 4 Experimenteller Teil

Nach den Reduktionsversuchen bei 900 und 1000 °C konnten im Pulverdiffraktogramm keine reduzierten Phasen festgestellt werden. Lediglich die Umwandlung von Anatas zu Rutil konnte ermittelt werden. Bei 1100 °C bildete sich nach 3 h Reaktionsdauer  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , wobei immer noch Rutil zu finden war. Die Titancarbidbildung trat bei 1300 °C hervor. Hier bildete sich auch Titan(III)-oxid. Nach der Reduktion bei 1400 °C konnte nur noch Titancarbid als Produkt festgestellt werden (siehe Abb. 40 und Tab. 16).

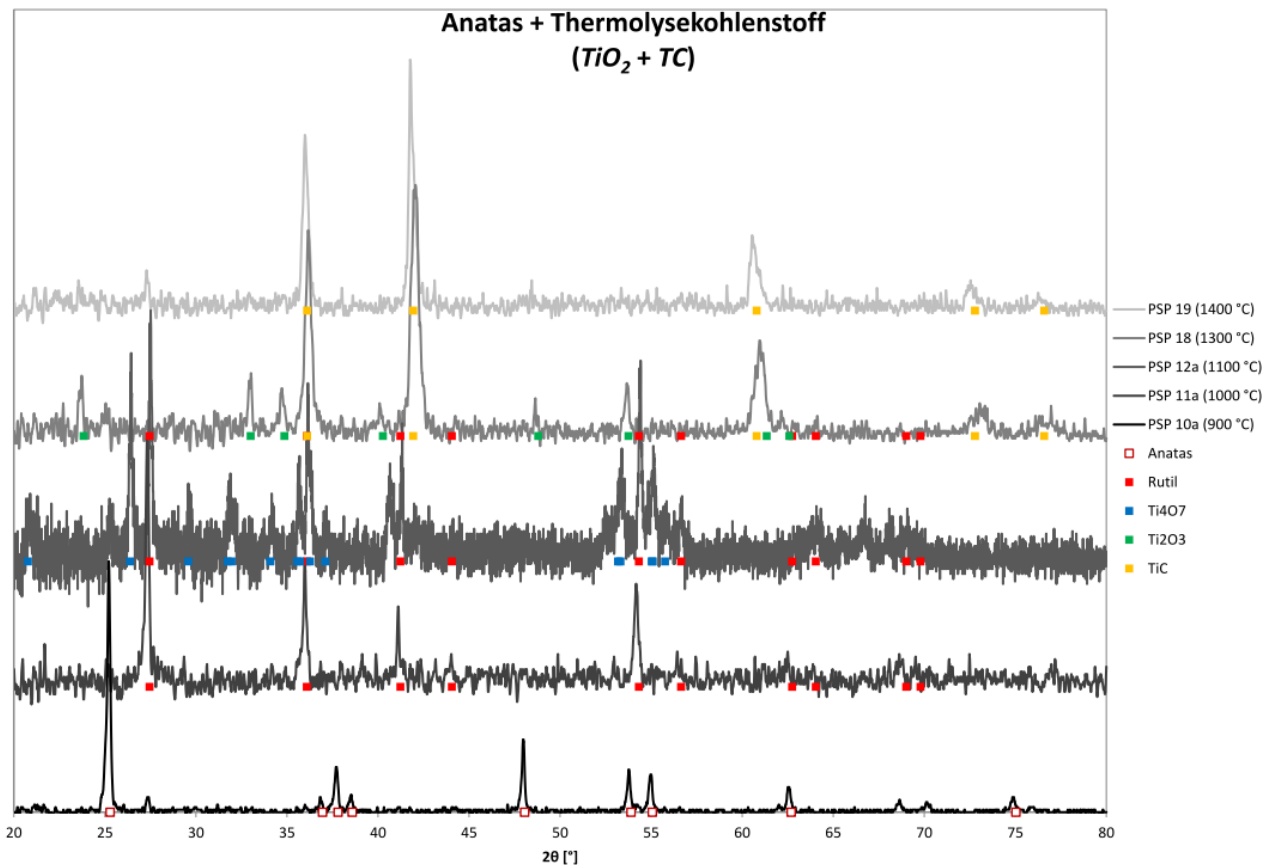


Abb. 40 Pulverdiffraktogramme  $\text{TiO}_2$  + TC

Tab. 16 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen  $\text{TiO}_2$  + TC

	PSP 10 a 900 °C	PSP 11 a 1000 °C	PSP 12 a 1100 °C	PSP 18 1300 °C	PSP 19 1400 °C
$\text{TiO}_2$					
$\text{Ti}_4\text{O}_7$					
$\text{Ti}_2\text{O}_3$					
TiC					



**Schlussfolgerungen:**

Die gewünschte Phase  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  tritt in dieser Versuchsreihe bei einer Reduktionstemperatur von 1200 °C auf (PSP 04). Die Reduktion ist hier aber auch nach 6,5 h nicht vollständig. Im Vergleich mit den Versuchen in Kap. 4.3.2 lässt die Verwendung von Thermolysekohlenstoff statt Graphit zur Reduktion von normalem Anatas also eine Senkung der Reduktionstemperatur um etwa 100 °C zu.

## 4.3.4 Anatas und Wasserstoff

**Tab. 17 Ansatzübersicht ( $\text{TiO}_2 + \text{H}_2$ )**

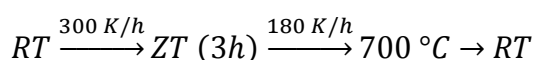
Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 32	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$ @ 900 °C (3 h)
PSP 33	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$ @ 1000 °C (3 h)
PSP 34	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$ @ 1100 °C (3 h)
PSP 35	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2$ @ 1200 °C (3 h)

**Ansatzberechnung:**

Eine konkrete Ansatzberechnung entfällt an dieser Stelle, da die Stoffmenge an  $\text{H}_2$  nicht ermittelt werden kann. Es werden zwischen 1,5 und 2,3 g Titandioxid eingewogen. Während des Glühvorgangs wird kontinuierlich ein leichter Strom an Argon-W10-Gasgemisch durch den Rohrofen geleitet.

**Durchführung:**

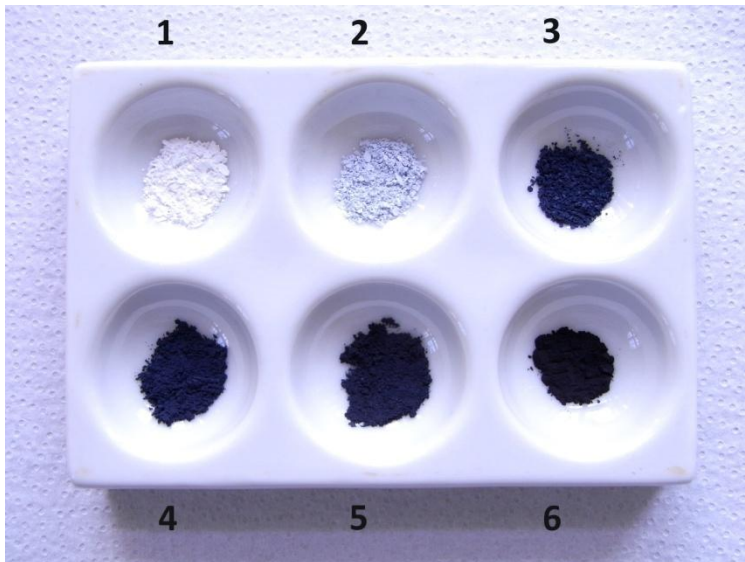
Es wurden zwischen 1,5 und 2,3 g Titandioxid in ein ausgeglühtes und tariertes Korundschiffchen gefüllt. Das Schiffchen wurde mittig in einem Rohrofen platziert. Es wurde unter einem leichten Argon-W10-Strom gespült und auf die gewünschte Maximaltemperatur aufgeheizt:



Das Korundschiffchen wurde anschließend entnommen und erneut gewogen. Aus dem Massenverlust wurde der Reduktionsgrad bestimmt.

**Beobachtungen:**

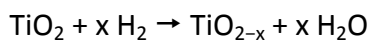
Die eingesetzten Pulver waren nach der Reduktion deutlich verfärbt. Die Färbung war nicht nur oberflächlich, sondern gleichmäßig im Pulver verteilt. Die schwächste Färbung trat bei 900 °C (PSP 32) auf. Hier änderte sich die Farbe von weiß zu leicht graublau. Mit zunehmender Temperatur vertiefte sich die Farbe bis hin zu einem satten blauschwarz bei 1200 °C (siehe Abb. 41).



**Abb. 41** Anatas (1), PSP 32 (2), PSP 33 (3), PSP 34 (4), PSP 35 (5),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (6) im Farbvergleich

## Auswertung:

Unter Annahme folgender Reaktionsgleichung wurde der Reduktionsgrad berechnet und eine empirische Summenformel aufgestellt.



Aus der Massendifferenz vor und nach der Reduktion ergibt sich die Masse bzw. Stoffmenge an Sauerstoff, die während der Reduktion abgegeben wurde. Bezogen auf die Stoffmenge an eingesetztem Titandioxid kann so der Reduktionsgrad berechnet und eine empirische Summenformel aufgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 und Tab. 19 dargestellt.

**Tab. 18** Auswertung der Reduktionsexperimente mit Wasserstoff

PSP	T [°C]	Tiegel leer [g]	Tiegel voll [g]	m $\text{TiO}_2$ [g]	n $\text{TiO}_2$ [mmol]	Tiegel voll geglüht [g]	$\Delta m$ [g]	$\Delta m$ [%]	m $\text{TiO}_{2-x}$ [g]	(2-x)
32	900	17,3985	18,9169	1,5184	19,01	18,9076	0,0093	0,61	1,5091	1,970
33	1000	17,4009	19,7429	2,3420	29,32	19,7114	0,0315	1,35	2,3105	1,933
34	1100	17,4047	19,4227	2,0180	25,27	19,3893	0,0334	1,66	1,9846	1,917
35	1200	17,4051	19,1676	1,7625	22,07	19,1268	0,0408	2,31	1,7217	1,884

Tab. 19 empirische Summenformeln der Reduktionsprodukte

PSP	T [g]	Red° [%]	(2-x)	emp. Summenformel
32	900	98,47	1,970	etwa $\text{Ti}_{33}\text{O}_{65}$
33	1000	96,64	1,933	etwa $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}$
34	1100	95,87	1,917	etwa $\text{Ti}_{12}\text{O}_{23}$
35	1200	94,22	1,884	etwa $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$

**Schlussfolgerungen:**

Die Reduktion mit Wasserstoff sollte eigentlich zu besseren Reduktionsergebnissen führen. Aus Sicherheitsgründen konnte aber nicht mit höheren Wasserstoffkonzentrationen als 10 % gearbeitet werden. Unter den gegebenen Bedingungen führt eine Reduktion mit Wasserstoff nicht zu den gewünschten Reduktionsprodukten. Der Reduktionsgrad ist auch bei 1200 °C noch sehr gering. Zwar ist die optische Veränderung der Probe sehr deutlich, doch eine weitere Umsetzung mit Iod zu Titan(IV)-iodid würde ausgesprochen wenig Produkt liefern.

## 4.3.5 Reaktiv gemahlener Anatas und Graphit

Tab. 20 Ansatzübersicht (rm-TiO<sub>2</sub> + G)

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 43a	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 950 °C (3 h)
PSP 43b	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1100 °C (3 h)
PSP 43c	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1300 °C (3 h)
PSP 43d	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1200 °C (3 h)
PSP 43e	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1150 °C (3 h)
PSP 43f	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1250 °C (3 h)
PSP 43g	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + G @ 1050 °C (3 h)

**Durchführung:**

Zunächst werden 2 g eines Gemisches aus Anatas und Graphit hergestellt. Das Molverhältnis beträgt dabei 1 mol TiO<sub>2</sub> zu 4 mol C. Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm

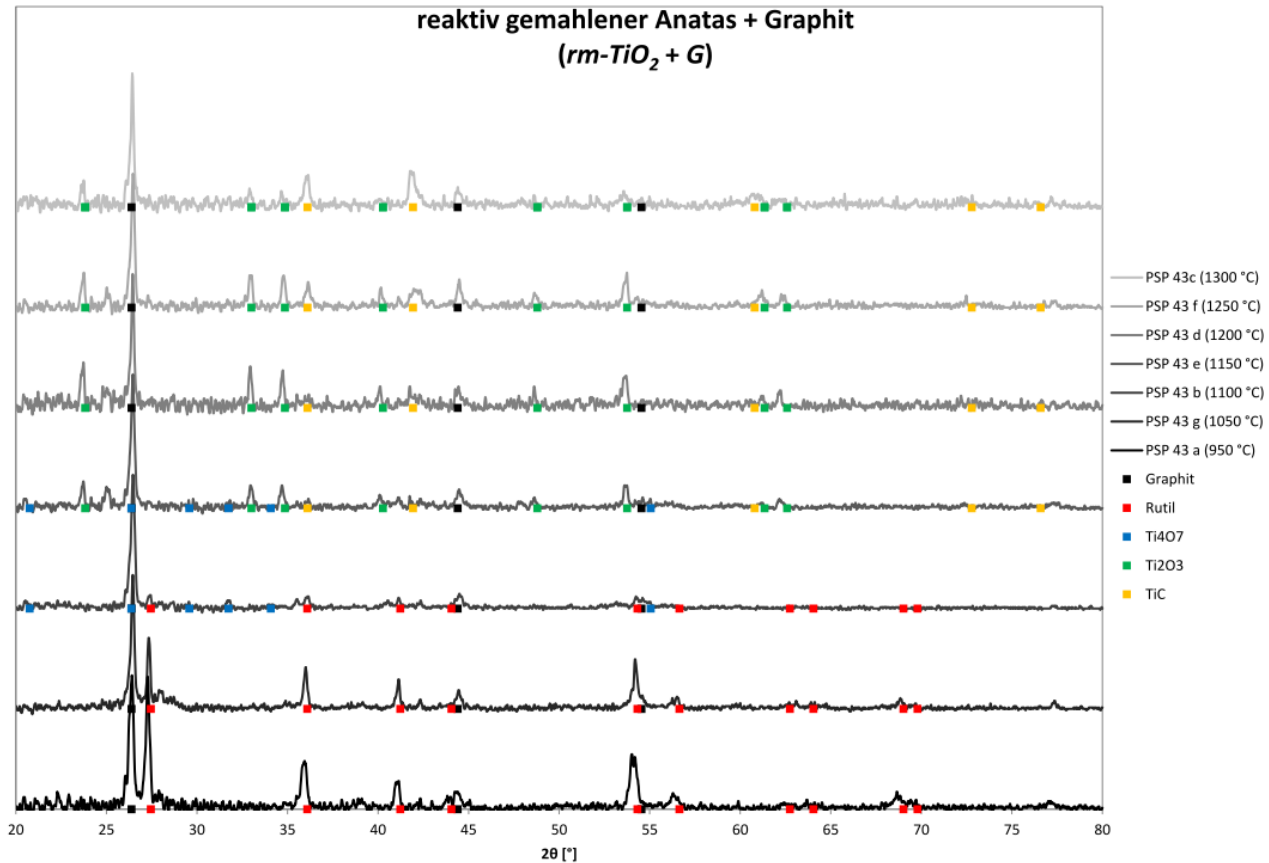
$$RT \xrightarrow{300 \text{ K/h}} ZT (3h) \xrightarrow{180 \text{ K/h}} 700 \text{ °C} \rightarrow RT$$

wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nachdem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgenographisch untersucht.

### Beobachtungen:

Das ursprünglich dunkelgraue Gemisch verfärbte sich bei 950 °C nicht. Mit zunehmender Zieltemperatur wechselte die Farbe immer mehr nach schwarz-grau bis blau-schwarz.

### Auswertung:



**Abb. 42 Pulverdiffraktogramme (*rm-TiO<sub>2</sub>* + G)**

Bei Temperaturen von 950 und 1050 °C lassen sich im Pulverdiffraktogramm (Abb. 42) keine Reduktionsprodukte erkennen. Titandioxid liegt wie erwartet nun in der Rutil-Modifikation vor. Bei 1100 und 1150 °C erscheinen die Reflexe von  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  im Diffraktogramm. Reflexe von Rutil sind bei 1100 °C nur noch mit schwacher Intensität zu finden und bei 1150 °C völlig verschwunden. Zwischen 1150 und 1300 °C verändern sich die Diffraktogramme kaum noch. Es liegen  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und TiC nebeneinander vor, wobei die Intensität der Reflexe von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  mit steigender Temperatur die der Reflexe von TiC zunehmen.

Tab. 21 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen (rm-TiO<sub>2</sub> + G)

	PSP 43 a 950 °C	PSP 43 g 1050 °C	PSP 43 b 1100 °C	PSP 43 e 1150 °C	PSP 43 d 1200 °C	PSP 43 f 1250 °C	PSP 43 c 1300 °C
C							
TiO <sub>2</sub>							
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>							
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
TiC							

**Schlussfolgerungen:**

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass das Gemisch ab 1100 °C reagiert. Es zeigt sich bei 1100 und 1150 °C wieder eine Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Phase, die bei 1150 °C von einer Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase ergänzt wird. Die Bildung von Titancarbid setzt in dieser Gemischzusammensetzung sehr früh, nämlich schon bei 1150 °C ein. Der Überschuss an Graphit ist wie zu erwarten auch nach der Reduktion bei 1300 °C zu erkennen (vgl. Tab. 21).

## 4.3.6 Reaktiv gemahlener Anatas und Thermolysekohlenstoff

Tab. 22 Ansatzübersicht (rm-TiO<sub>2</sub> + TC)

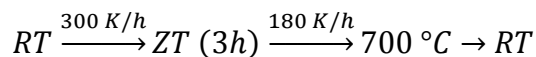
Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 44 a	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 950 °C (3 h)
PSP 44 b	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1000 °C (3 h)
PSP 44 c	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1150 °C (3 h)
PSP 44 d	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1200 °C (3 h)
PSP 44 e	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1250 °C (3 h)
PSP 44 f	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1050 °C (3 h)
PSP 44 g	TiO <sub>2</sub> + C	rm-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1100 °C (3 h)

**Ansatzberechnung:**

Es wurden ein Gemisch aus 0,823 g (10 mmol) rm-TiO<sub>2</sub> und 1,17 g (3,6 mmol) Saccharose eingewogen und innig miteinander gemischt.

**Durchführung:**

Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm



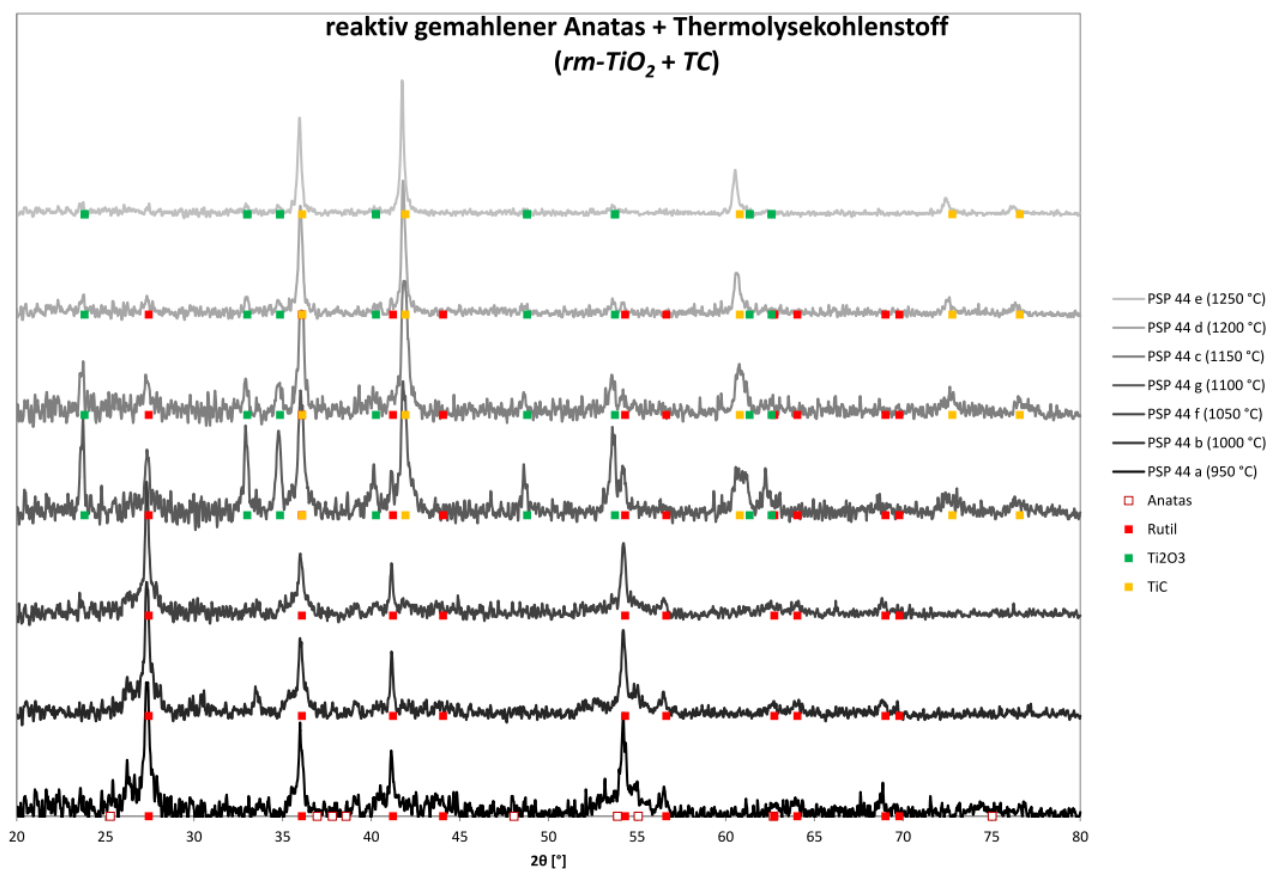
wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nachdem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

**Beobachtungen:**

Nach dem Glühen ist keine deutliche Veränderung des Gemisches zu erkennen. Die Farbe des Pulvers ist vor und nach der Reaktion dunkelgrau bis schwarz.

**Auswertung:**

Im Gegensatz zu den vorigen Proben bildete sich bei dieser Versuchsreihe kein Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. TiC und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildeten sich schon bei 1100 °C. TiO<sub>2</sub> konnte erst bei 1250 °C vollständig reduziert werden (siehe Abb. 43 und Tab. 23)

Abb. 43 Pulverdiffraktogramme (*rm*-TiO<sub>2</sub> + TC)

Tab. 23 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	PSP 44 a 950 °C	PSP 44 b 1000 °C	PSP 44 f 1050 °C	PSP 44 g 1100 °C	PSP 44 c 1150 °C	PSP 44 d 1200 °C	PSP 44 e 1250 °C
TiO <sub>2</sub>							
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
TiC							

### 4.3.7 Nano-Anatas und Graphit

**Tab. 24 Ansatzübersicht (n-TiO<sub>2</sub> + G)**

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 25	TiO <sub>2</sub> + C	n-TiO <sub>2</sub> + G @ 1000 °C (3 h)
PSP 26	TiO <sub>2</sub> + C	n-TiO <sub>2</sub> + G @ 1100 °C (3 h)
PSP 27	TiO <sub>2</sub> + C	n-TiO <sub>2</sub> + G @ 1200 °C (3 h)
PSP 28	TiO <sub>2</sub> + C	n-TiO <sub>2</sub> + G @ 1300 °C (3 h)
PSP 29	TiO <sub>2</sub> + C	n-TiO <sub>2</sub> + G @ 1400 °C (3 h)

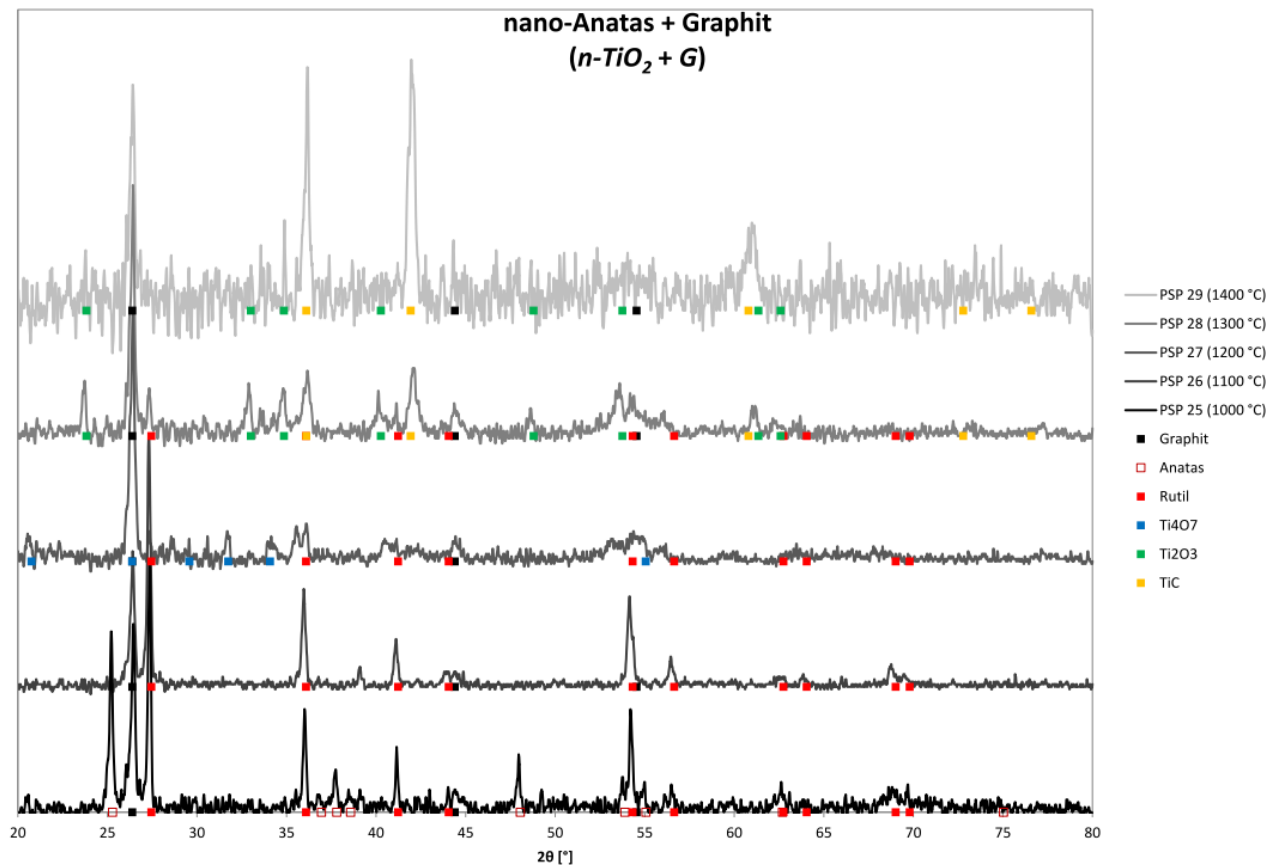
#### Durchführung:

Zunächst werden 2 g eines Gemisches aus Anatas und Graphit hergestellt. Das Molverhältnis beträgt dabei 1 mol TiO<sub>2</sub> zu 4 mol C. Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm (RT → 5 K/min → ZT (3 h) → -3 K/min → 700 °C → RT) wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nachdem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgenographisch untersucht.

#### Auswertung:

Abb. 44 und Tab. 25 zeigen, dass erst bei 1200 °C Reaktionstemperatur ein Reduktionsprodukt (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) im Pulverdiffraktogramm zu erkennen ist. Bei 1300 °C bilden sich Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiC, wobei immer noch Titandioxid nachzuweisen ist. Bei 1400 °C erscheinen nur noch Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiC.



Abb. 44 Pulverdiffraktogramme (*n*-TiO<sub>2</sub> + G)

Tab. 25 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	PSP 25 1000 °C	PSP 26 1100 °C	PSP 27 1200 °C	PSP 28 1300 °C	PSP 29 1400 °C
C					
TiO <sub>2</sub>					
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>					
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
TiC					

**Schlussfolgerungen:**

In dieser Gemischzusammensetzung setzt die Reduktion vergleichsweise spät ein. Das Zielprodukt Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erscheint erst bei 1300 °C. Die erwartete Absenkung der Reduktionstemperatur durch den Einsatz von nano-Anatas zeigte sich hier nicht.

### 4.3.8 Nano-Anatas und Thermolysekohlenstoff

**Tab. 26 Ansatzübersicht (n-TiO<sub>2</sub> + TC)**

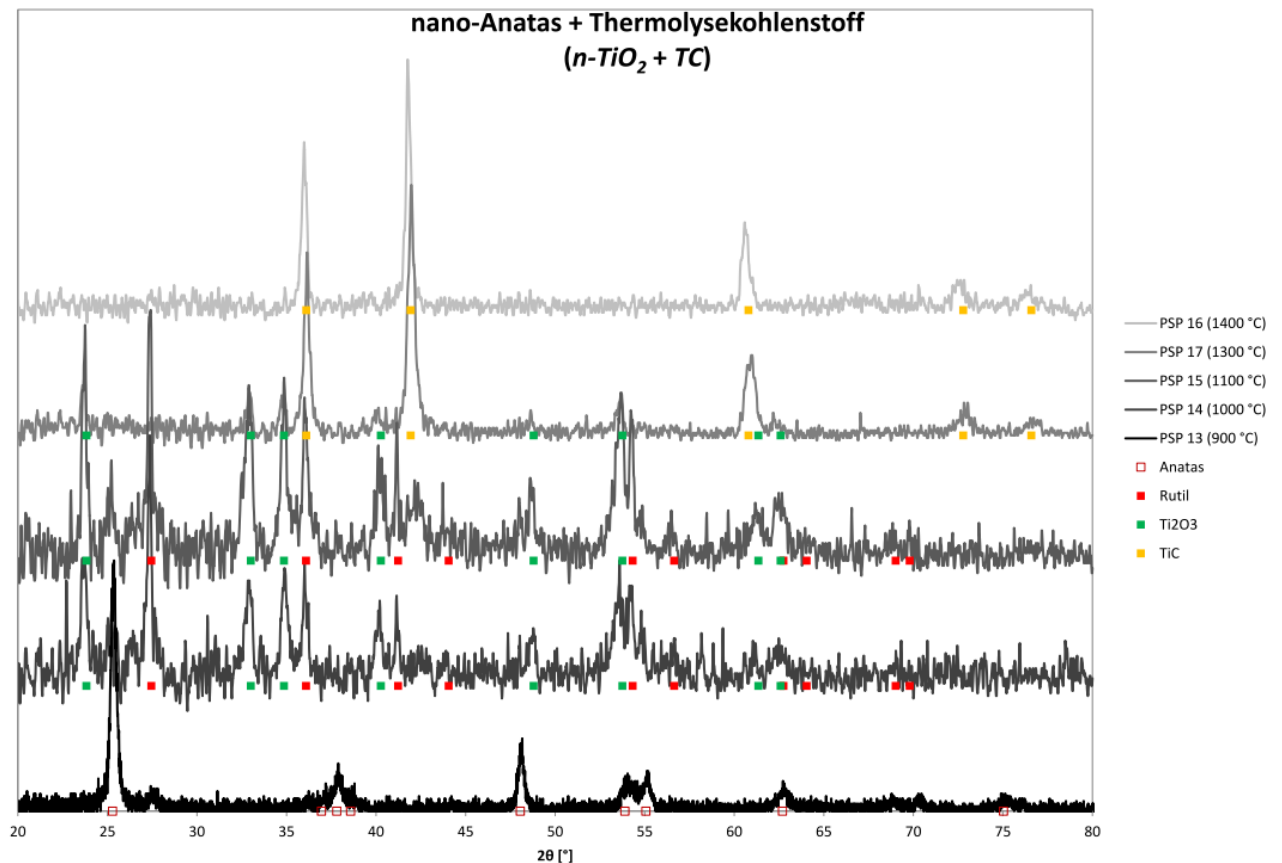
Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 13	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 900 °C (3 h)
PSP 14	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1000 °C (3 h)
PSP 15	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1100 °C (3 h)
PSP 16 a	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1300 °C (3 h)
PSP 17 a	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1400 °C (3 h)
PSP 20	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1133 °C (3 h)
PSP 21	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1166 °C (3 h)
PSP 22	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1233 °C (3 h)
PSP 23	TiO <sub>2</sub> + Zucker	n-TiO <sub>2</sub> + TC @ 1266 °C (3 h)

#### Durchführung:

Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm (RT → 5 K/min → ZT (3 h) → -3 K/min → 700 °C → RT) wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

#### Auswertung:

Zunächst wurden Experimente in 100 K-Schritten zwischen 900 und 1400 °C durchgeführt. Es zeigt sich, dass schon eine Temperatur von 1000 °C zur Bildung von Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausreicht. Titandioxid tritt bei 1200 °C nicht mehr als Phase auf. Die Bildung von Titancarbid erscheint in der ersten Gruppe an Experimenten wie erwartet ab 1300 °C (vgl. Abb. 45 und Tab. 27).

Abb. 45 Pulverdiffraktogramme 900 – 1400 °C ( $n\text{-TiO}_2 + \text{TC}$ )

Tab. 27 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	PSP 13 900 °C	PSP 14 1000 °C	PSP 15 1100 °C	PSP 17 1300 °C	PSP 16 1400 °C
$\text{TiO}_2$					
$\text{Ti}_2\text{O}_3$					
TiC					

Zur näheren Untersuchung wurden weitere Experimente im Bereich zwischen 1100 und 1300 °C in Schritten von 33 K durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass ab 1200 °C kein Reflexe von Titandioxid mehr auftreten und die Carbidbildung bei 1200 °C einsetzt (vgl. Abb. 46 und Tab. 28).

#### Schlussfolgerung:

Die Verwendung des Gemisches aus nano-Anatas und Thermolysekohlenstoff führt zu unerwartet niedrigen Reduktionstemperaturen von 1000 °C. Die Temperaturdifferenz zwischen der anfänglichen Bildung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und TiC ist relativ groß, sodass reines  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  gut hergestellt werden könnte.

## 4 Experimenteller Teil

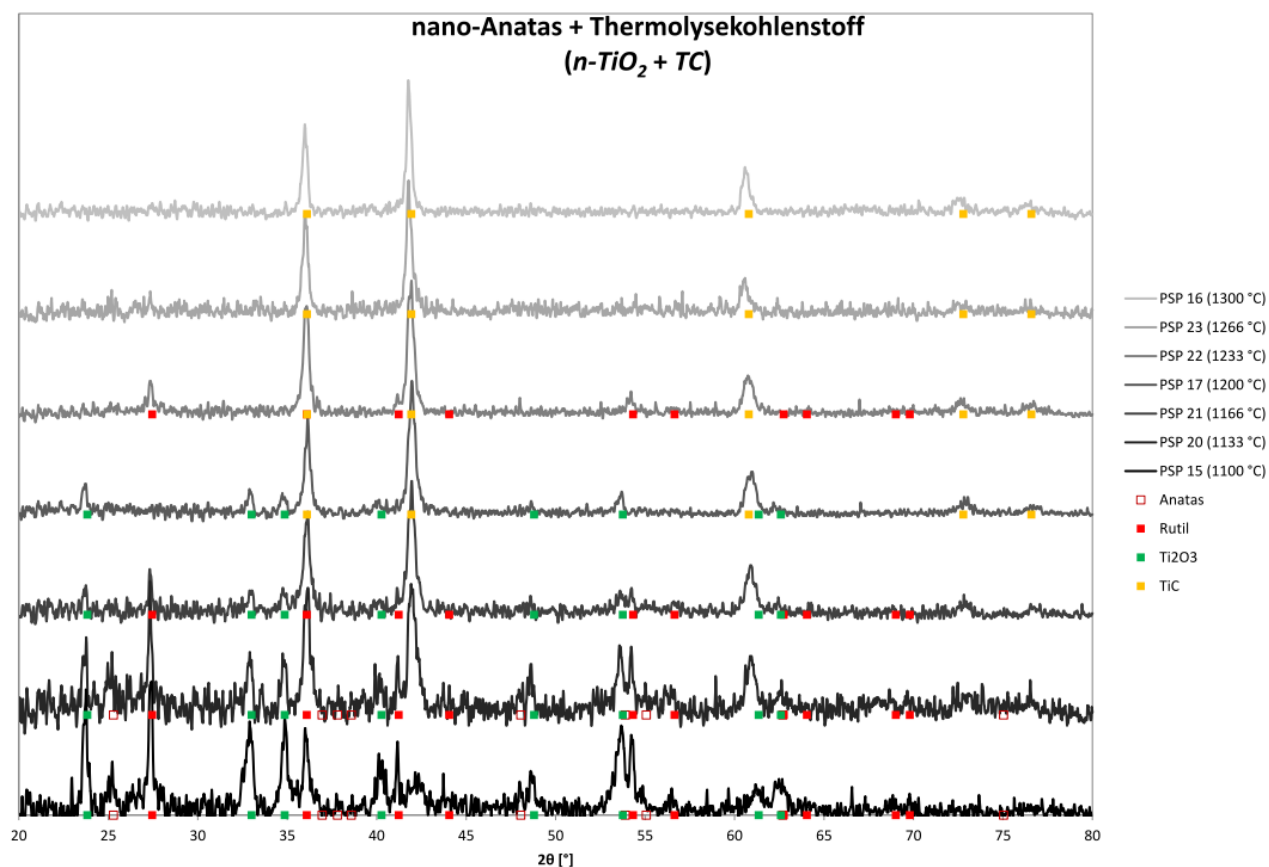


Abb. 46 Pulverdiffraktogramme 1100 – 1300 °C ( $n\text{-TiO}_2 + \text{TC}$ )

Tab. 28 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	PSP 15 1100 °C	PSP 20 1133 °C	PSP 21 1166 °C	PSP 17 1200 °C	PSP 22 1233 °C	PSP 23 1266 °C	PSP 16 1300 °C
$\text{TiO}_2$							
$\text{Ti}_2\text{O}_3$							
TiC							

## 4.3.9 Titan(III)-oxid und Graphit

Tab. 29 Ansatzübersicht ( $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C}$ )

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 03	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C}$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{G @ 1200 } ^\circ\text{C (4 h)}$
PSP 05	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C}$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{G @ 1200 } ^\circ\text{C (x h)}$

**Ansatzberechnung:**

Für ein Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 1 : 2 wurden bei PSP 03 287,6 mg (2 mmol)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und 144 mg (12 mmol) C eingewogen und bei PSP 05 431,4 mg (3 mmol)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und 216 mg (18 mmol) C.

**Durchführung:**

Die Pulver werden eingewogen und für 20 Minuten in einer Schüttelmühle innig miteinander vermahlen. Anschließend wird aus dem Pulver eine Komprette in einer Stempelpresse mit 10 t Druck hergestellt. Die Komprette wird in einem argondurchströmten Quarzrohr auf 1200 °C aufgeheizt und für 4 Stunden geglüht. Nach Abkühlung unter Argon wird die Komprette entnommen, gemörsert und röntgenographisch untersucht.

**Auswertung:**

In den drei gezeigten Diffraktogrammen (Abb. 47, Abb. 48 und Abb. 49) ist zu erkennen, dass nach der Reaktion noch Reste der Ausgangssubstanz  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  zu finden sind. Neben der weiter reduzierten Spezies TiC ist auch die oxidierte Spezies  $\text{TiO}_2$  zu finden.

## 4 Experimenteller Teil

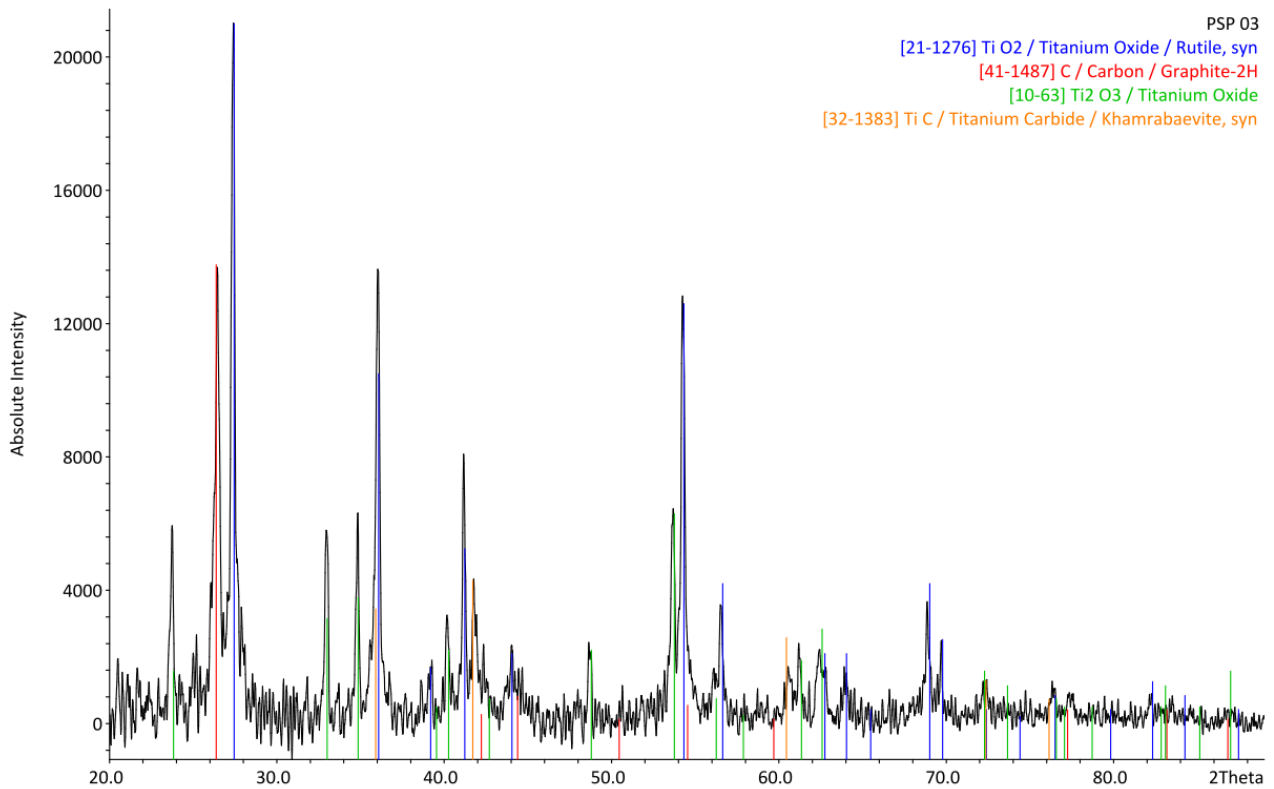


Abb. 47 Pulverdiffraktogramm PSP 03

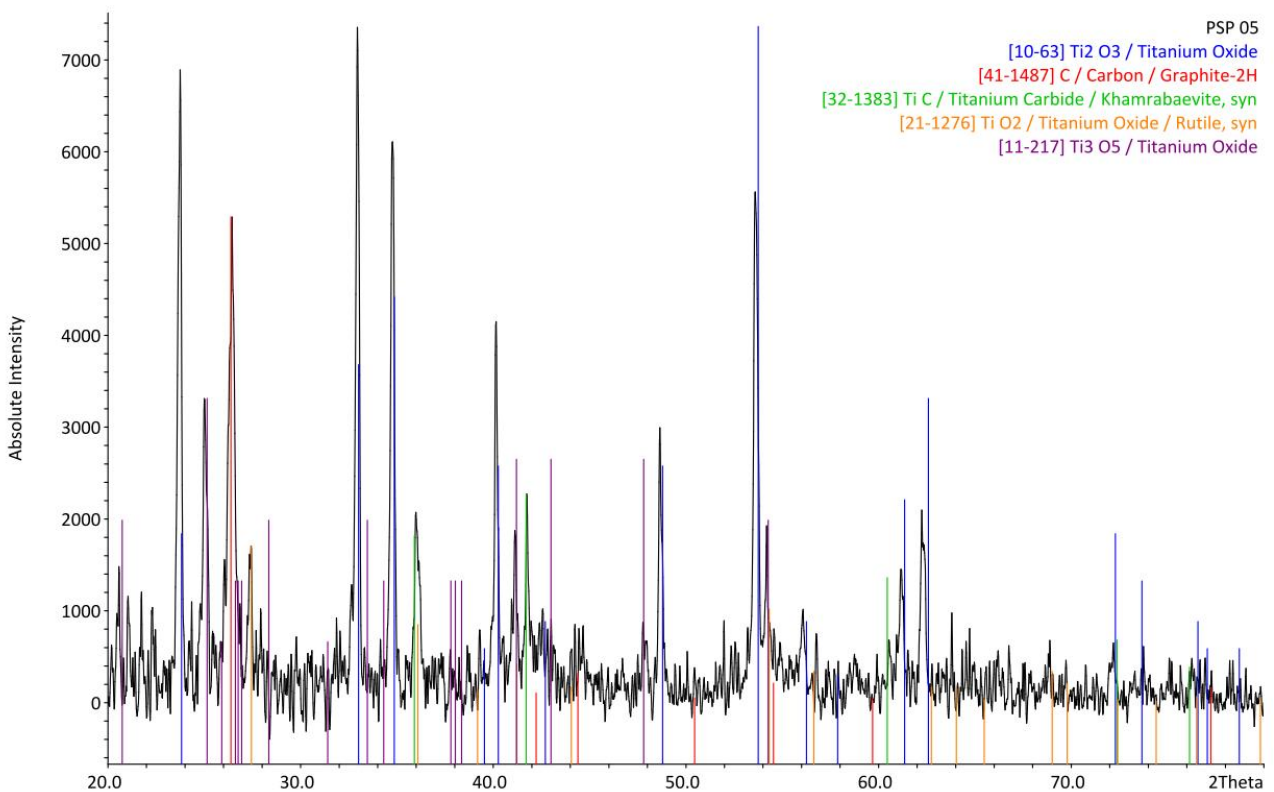
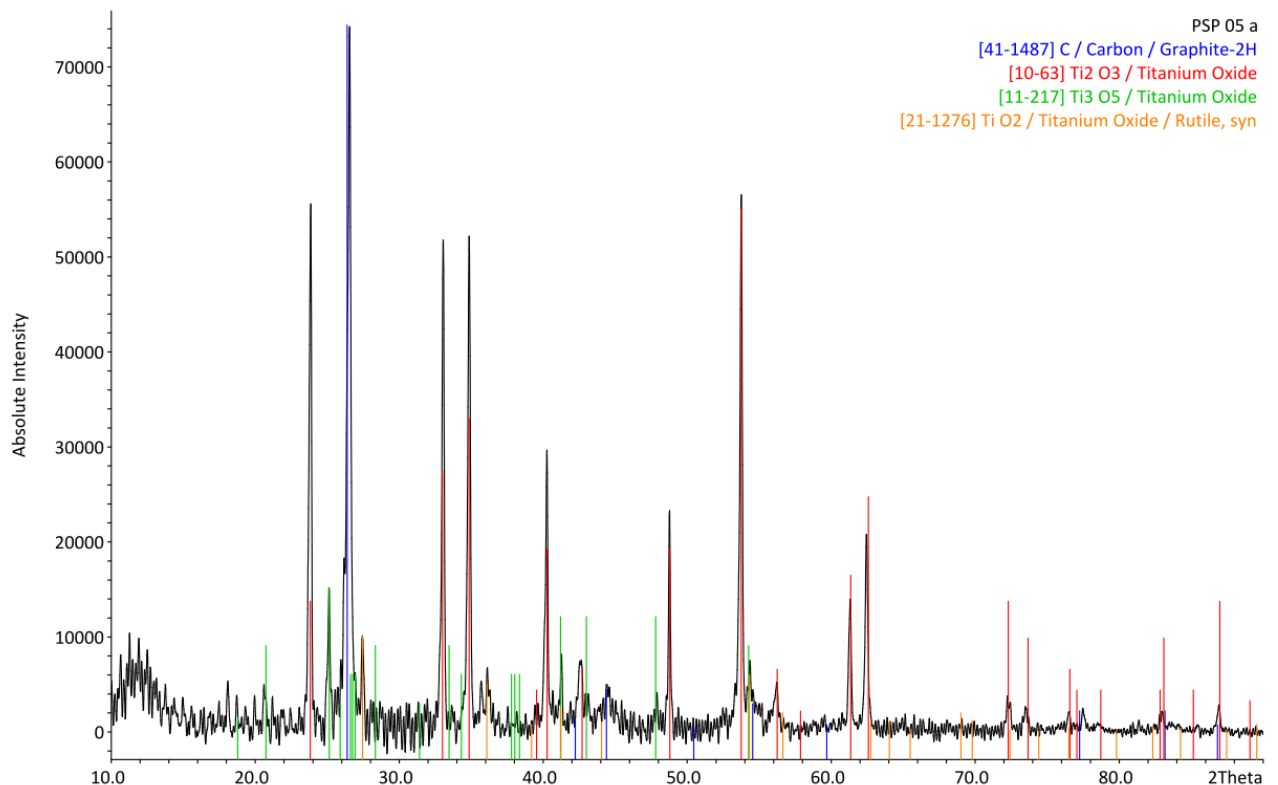


Abb. 48 Pulverdiffraktogramm PSP 05



**Abb. 49 Pulverdiffraktogramm PSP 05a**

#### Schlussfolgerung:

Die weitere Reduktion von Titan(III)-oxid mit Kohlenstoff gelingt nicht. Entgegen der Erwartung sind höher oxidierte Phasen als die Ausgangssubstanz zu finden. Es wären folgende Erklärungen möglich:

Einerseits könnte der Sauerstoffgehalt trotz Arbeiten unter Schutzgas innerhalb der Apparatur zu hoch gewesen sein. Schon kleine Mengen Sauerstoff, die durch Undichtigkeit in das System eindringen oder als CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O am Kohlenstoff adsorbiert sind, können die Oxidation bewirkt haben. Die zweite Möglichkeit ist, dass eine teilweise Reaktion zwischen Titan(III)oxid und Kohlenstoff stattgefunden hat, sich in den ersten zwei Versuchen Titancarbid und CO gebildet hat und CO noch vorhandenes Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert hat. Das Argument könnte für den dritten Versuch unter der Bedingung gelten, dass die Titancarbid-Phase im Pulverdiffraktogramm nicht auftaucht. Dies könnte durch mangelnde Kristallinität oder zu geringen Gehalt geschehen.

### 4.3.10 Reaktiv gemahlener, natürlicher Ilmenit mit Holzkohle

**Tab. 30 Ansatzübersicht (rm-FeTiO<sub>3</sub> + HK)**

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 45 a	FeTiO <sub>3</sub> + C	rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK @ 900 °C (3 h)
PSP 45 b	FeTiO <sub>3</sub> + C	rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK @ 1000 °C (3 h)
PSP 45 c	FeTiO <sub>3</sub> + C	rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK @ 1100 °C (3 h)
PSP 45 d	FeTiO <sub>3</sub> + C	rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK @ 950 °C (3 h)
PSP 45 e	FeTiO <sub>3</sub> + C	rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK @ 1050 °C (3 h)

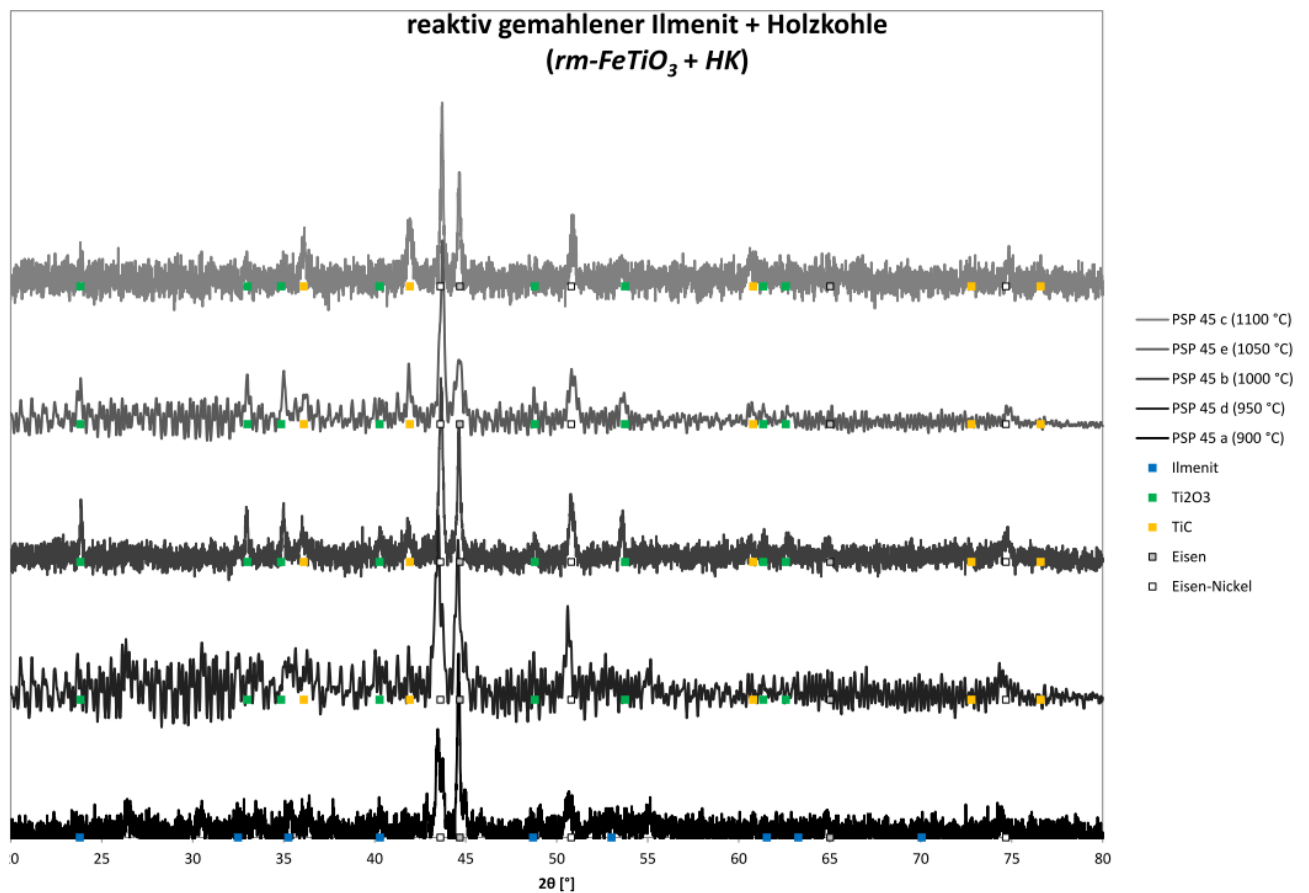
#### Durchführung:

Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm (RT → 5 K/min → ZT (3 h) → -3 K/min → 700 °C → RT) wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

#### Auswertung:

Bei 900 °C konnte Eisen gefunden werden, das bei der Reduktion von Ilmenit mit Kohlenstoff entsteht. Die Eisen-Nickel-Phase kann nur durch Abrieb von den Stahlkugeln während des Mahlvorgangs erklärt werden. Titandioxid ist im Pulverdiffraktogramm (Abb. 50) nicht zu erkennen. Die beginnende Reduktion von Titan(IV) kann zwischen 950 und 1000 °C beobachtet werden, wenn die Reflexe von Titan(III)-oxid an Intensität gewinnen. Ab 950 °C zeigt sich ebenfalls schon die Titancarbid-Phase, deren Reflexe sich bis zur Höchsttemperatur von 1100 °C weiter intensivieren (siehe auch Tab. 31).



Abb. 50 Pulverdiffraktogramme (*rm-FeTiO<sub>3</sub>* + HK)

Tab. 31 tabellarischer Überblick ermittelter Phasen

	PSP 45 a 900 °C	PSP 45 d 950 °C	PSP 45 b 1000 °C	PSP 45 e 1050 °C	PSP 45 c 1100 °C
<b>C</b>					
<b>FeTiO<sub>3</sub></b>					
<b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>					
<b>TiC</b>					
<b>Fe/FeNi</b>					

**Schlussfolgerungen:**

Das durch Reaktivmahlung vorbehandelte Gemisch aus Ilmenit und Holzkohle zeigt eine besonders gute Reaktivität. Schon bei 950 °C zeigen sich Reflexe von Titan(III)-oxid und Titancarbid, während keine Reflexe von Titan(IV)-oxid zu erkennen sind.

## 4.3.11 Synthetischer Ilmenit und Graphit

Tab. 32 Ansatzübersicht ( $\text{FeTiO}_3 + \text{C}$ )

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 41	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 800 } ^\circ\text{C (x h)}$
PSP 47 a	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 900 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 b	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 950 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 c	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 1000 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 d	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 1050 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 e	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 1100 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 f	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 1150 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 47 g	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{G @ 1200 } ^\circ\text{C (3 h)}$

**Ansatzberechnung:**

Ilmenit und Kohlenstoff werden im molaren Verhältnis von 1 : 6 miteinander vermischt. Um 2 g des Gemisches herzustellen, sind 1,36 g  $\text{FeTiO}_3$  und 0,64 g Kohlenstoff nötig.

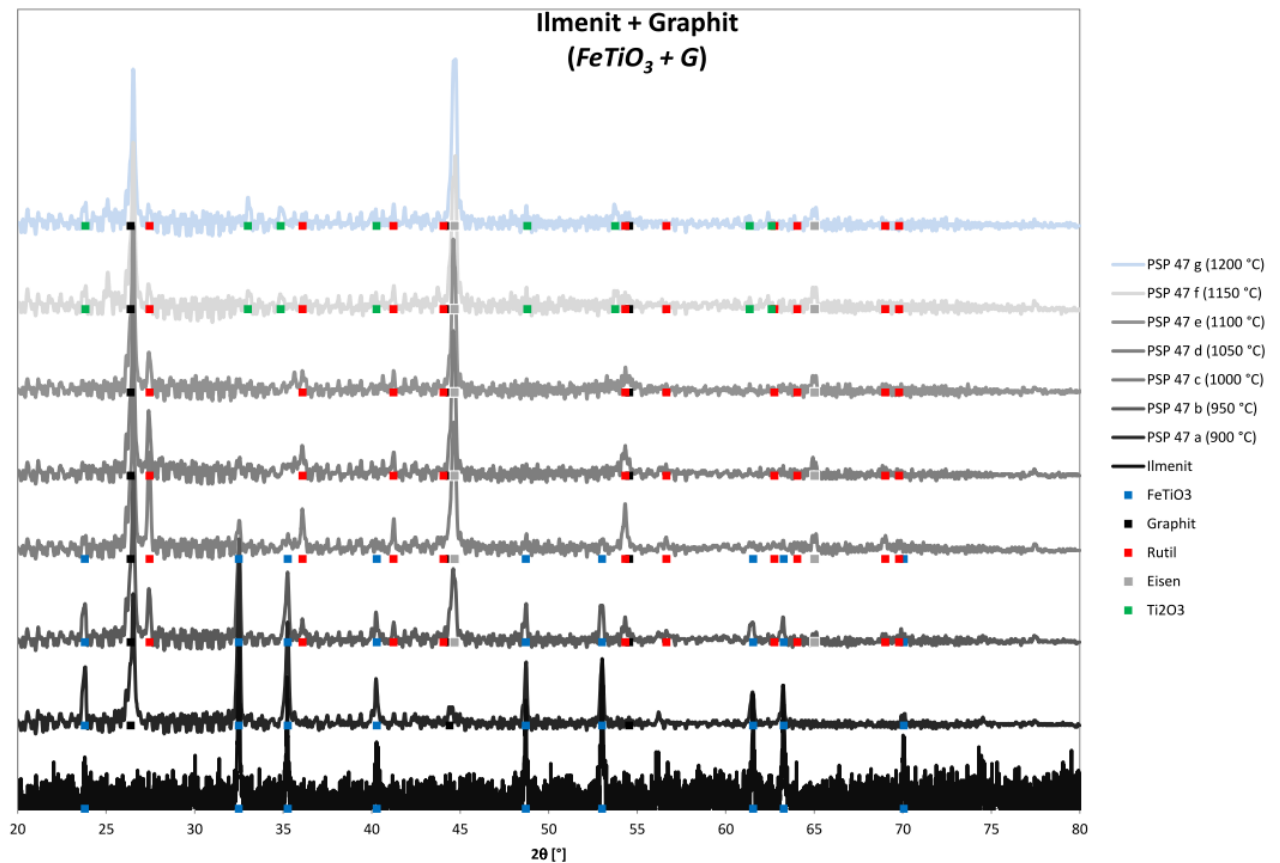
**Durchführung:**

Etwa 200 mg des vorbereiteten Gemisches werden in ein Korundschiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Der Rohrofen wird vor und während des Heizens mit einem leichten Argonstrom gespült. Mit dem Temperaturprogramm (RT  $\rightarrow$  5 K/min  $\rightarrow$  ZT (3 h)  $\rightarrow$  -3 K/min  $\rightarrow$  700  $^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  RT) wird auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wird das Schiffchen entnommen und das Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

**Auswertung:**

PSP 41 wurde bei einer Temperatur von 800  $^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung zeigte keine neuen Phasen. Es lagen nach dem Erhitzen Ilmenit und Graphit vor.

Die Pulverdiffraktogramme (Abb. 51 und Tab. 33) der Versuchsreihe PSP 47 a – d zeigen, dass eine Reduktion ab 950  $^\circ\text{C}$  zu beobachten ist. Diese beschränkt sich jedoch auf die Reduktion des Eisens unter Bildung von  $\text{TiO}_2$ . Erst ab 1150  $^\circ\text{C}$  zeigt sich auch eine Reduktionswirkung des Kohlenstoffs gegenüber Titan und es kommt zur Bildung von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Abb. 51 Pulverdiffraktogramme ( $\text{FeTiO}_3 + \text{G}$ )

Tab. 33 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	Ilmenit	PSP 47a 900 °C	PSP 47b 950 °C	PSP 47c 1000 °C	PSP 47d 1050 °C	PSP 47e 1100 °C	PSP 47f 1150 °C	PSP 47g 1200 °C
C								
$\text{FeTiO}_3$								
$\text{TiO}_2$								
$\text{Ti}_2\text{O}_3$								
Fe								

**Schlussfolgerung:**

Die Reaktion zwischen Ilmenit und Graphit führt zunächst wie erwartet zur Bildung von Eisen und Titandioxid. Das Auftreten von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ab 1150 °C zeigt, dass auch die Reduktion von Titan in Anwesenheit von Eisen möglich ist. Die dafür nötigen Temperaturen sind aber vergleichsweise hoch.

### 4.3.12 Synthetischer Ilmenit und Thermolysekohlenstoff

**Tab. 34 Ansatzübersicht ( $\text{FeTiO}_3 + \text{TC}$ )**

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 48	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 900 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 49	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 1000 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 50	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 1100 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 51	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 1200 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 52	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 1150 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 53	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 1050 } ^\circ\text{C (3 h)}$
PSP 54	$\text{FeTiO}_3 + \text{C}$	$\text{FeTiO}_3 + \text{TC @ 950 } ^\circ\text{C (3 h)}$

#### Ansatzberechnung:

Nach der Thermolyse soll ein Gemisch aus Ilmenit und Kohlenstoff im Verhältnis 1 : 3 vorliegen. Dazu müssen 1,82 g (12 mmol) Ilmenit und 1,03 g (3 mmol) Saccharose abgewogen werden.

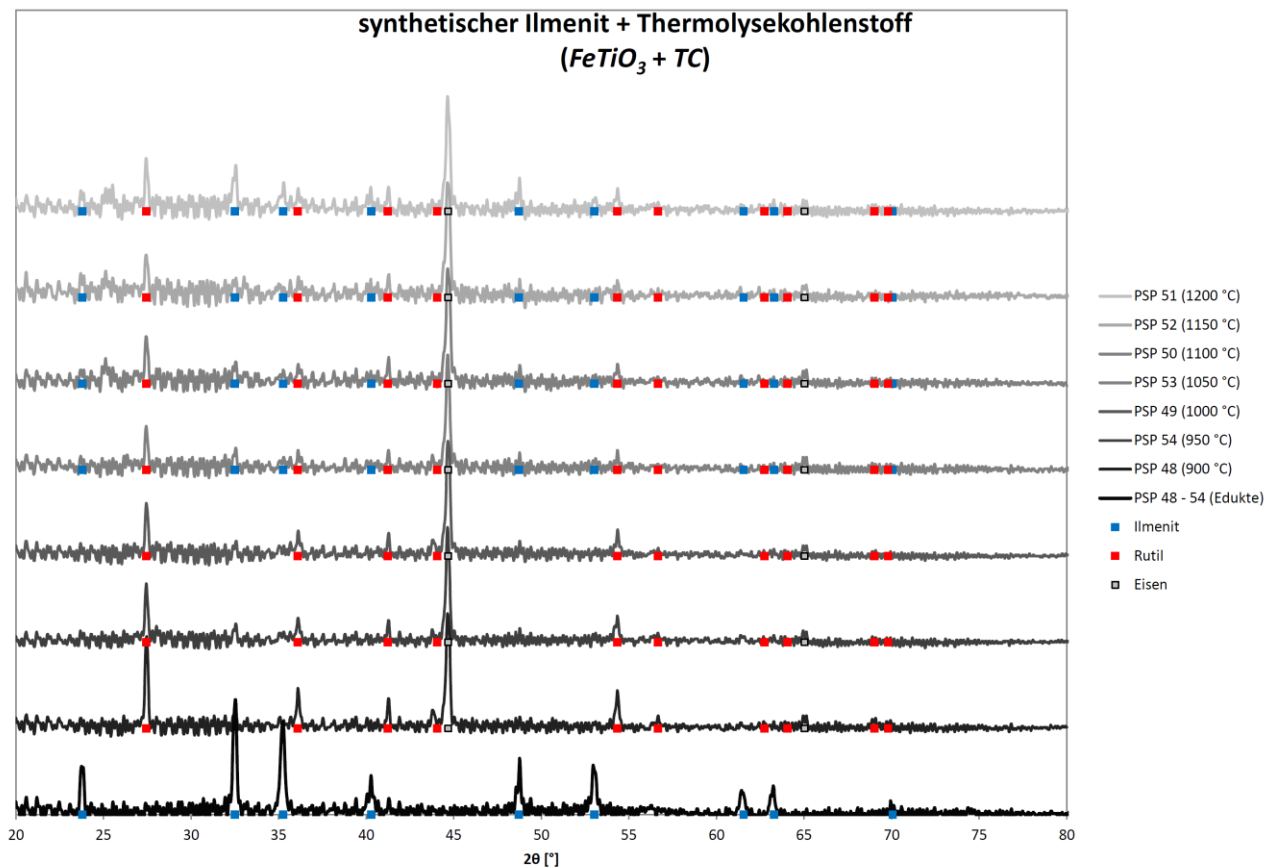
#### Durchführung:

Ilmenit und Saccharose werden abgewogen und in einem Porzellanmörser innig miteinander vermischt. Das Pulver wird in ein Korundschiffchen überführt. Das Schiffchen wird mittig in einem Rohrofen platziert und nach 4.3.1 thermisch behandelt. Nach dem Abkühlen wird das Schiffchen aus dem Ofen geholt und das entstandene Pulver in einem Mörser zerstoßen.

Zur Reduktion werden etwa 200 mg des Gemisches in ein Korund-Schiffchen überführt und mittig im Rohrofen platziert. Vor dem Aufheizen wird mit Argon gespült und danach unter leichtem Argonstrom (0,5 L/min) auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Die Temperatur wird drei Stunden gehalten.

#### Auswertung:

Die gezeigten Diffraktogramme (Abb. 52) und die Tabelle (Tab. 35) zeigen, dass nach dem Erhitzen von Ilmenit mit Thermolysekohlenstoff bis auf 1200 °C lediglich die Reduktion von Ilmenit zu Eisen und Titandioxid ablief. Eine weitere Reduktion von Titan(IV) erfolgte nicht. Während die Ilmenitphase zwischen 900 und 1000 °C nicht auftritt, erscheint sie nach Reaktionen bei höherer Maximaltemperatur wieder.

Abb. 52 Pulverdiffraktogramme  $\text{FeTiO}_3 + \text{TC}$ 

Tab. 35 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen

	Ilmenit	PSP 48 900 °C	PSP 54 950 °C	PSP 49 1000 °C	PSP 53 1050 °C	PSP 50 1100 °C	PSP 52 1150 °C	PSP 51 1200 °C
$\text{FeTiO}_3$								
$\text{TiO}_2$								
Fe								

**Schlussfolgerung:**

Die Reaktion von Ilmenit mit Thermolysekohlenstoff führte in keinem Fall zu einer titanhaltigen Phase, in der Titan eine geringere Oxidationsstufe als 4 hatte.

### 4.3.13 Perowskit und Graphit

**Tab. 36 Ansatzübersicht  $\text{CaTiO}_3 + \text{C}$**

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 55	$\text{CaTiO}_3 + \text{C}$	$\text{CaTiO}_3 + \text{G @ 1000 } ^\circ\text{C (3h)}$
PSP 56	$\text{CaTiO}_3 + \text{C}$	$\text{CaTiO}_3 + \text{G @ 1200 } ^\circ\text{C (3h)}$

#### **Ansatzberechnung:**

Es soll eine Mischung aus Perowskit und Kohlenstoff mit einem molaren Verhältnis von 1 : 6 hergestellt werden. Dazu müssen 1,48 g  $\text{CaTiO}_3$  und 0,52 g C miteinander gemischt werden.

#### **Durchführung:**

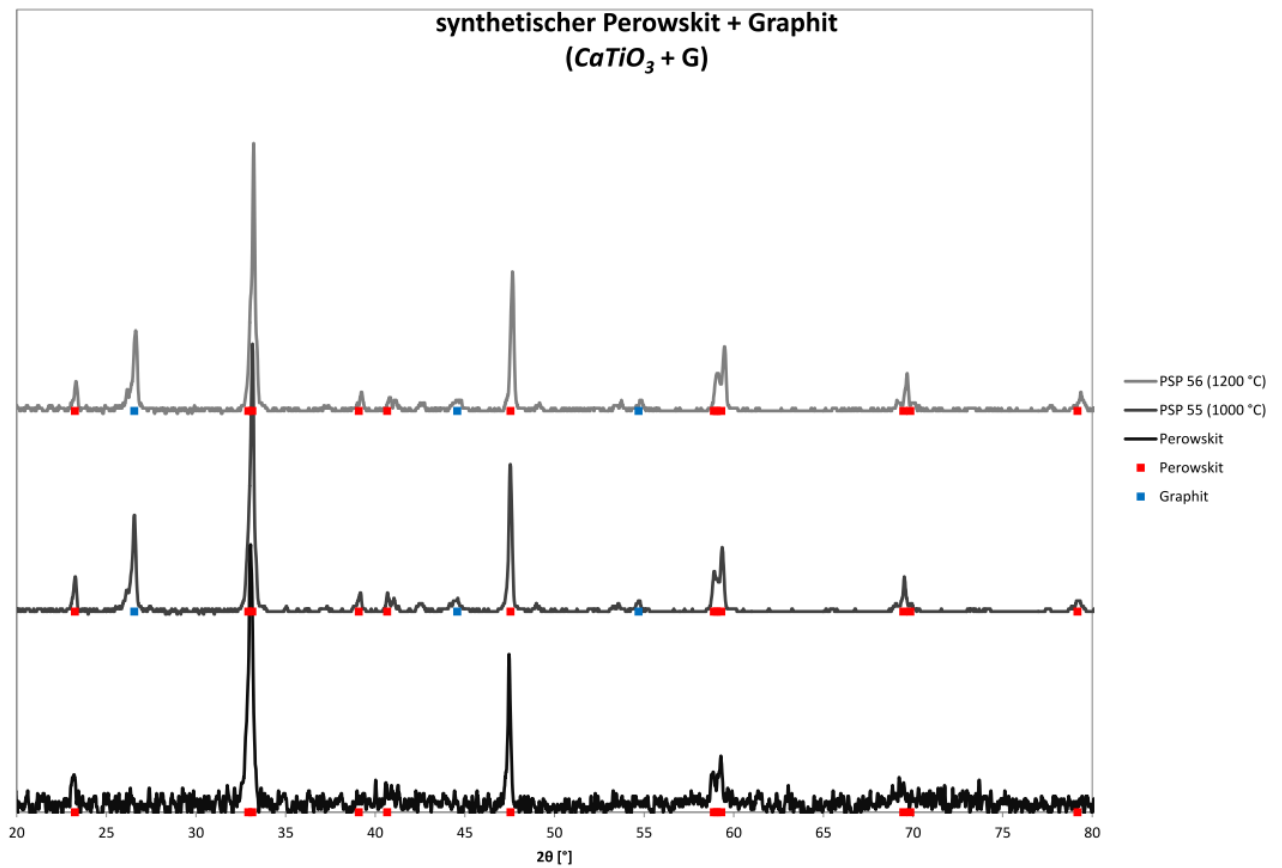
Die Pulver werden abgewogen und in einem Achatmörser innig miteinander vermengt. Zur Reduktion werden ca. 200 mg in ein Korund-Schiffchen gefüllt. Das Schiffchen wird mittig in einem Rohrofen platziert. Zunächst wird mit Argon gespült und dann unter leichtem Argonstrom (0,5 L/min) auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Die Temperatur wird drei Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Schiffchen aus dem Ofen geholt und das Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

#### **Beobachtungen:**

Das Pulver zeigt keine sichtbaren Veränderungen nach dem Erhitzen.

#### **Auswertung:**

Die Diffraktogramme (Abb. 53) zeigen, dass Perowskit bei den gewählten Temperaturen nicht mit Kohlenstoff reagieren. Das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung des reinen, unbehandelten Perowskites ist verglichen mit den anderen beiden Messungen schlecht. Durch das Erhitzen kann sich die Kristallinität eines Materials verbessern, in dem Fehlstellen und amorphe Bereiche durch Diffusions- und Rekristallisationsvorgänge beseitigt werden.



**Abb. 53 Pulverdiffraktogramme  $\text{CaTiO}_3 + \text{G}$**

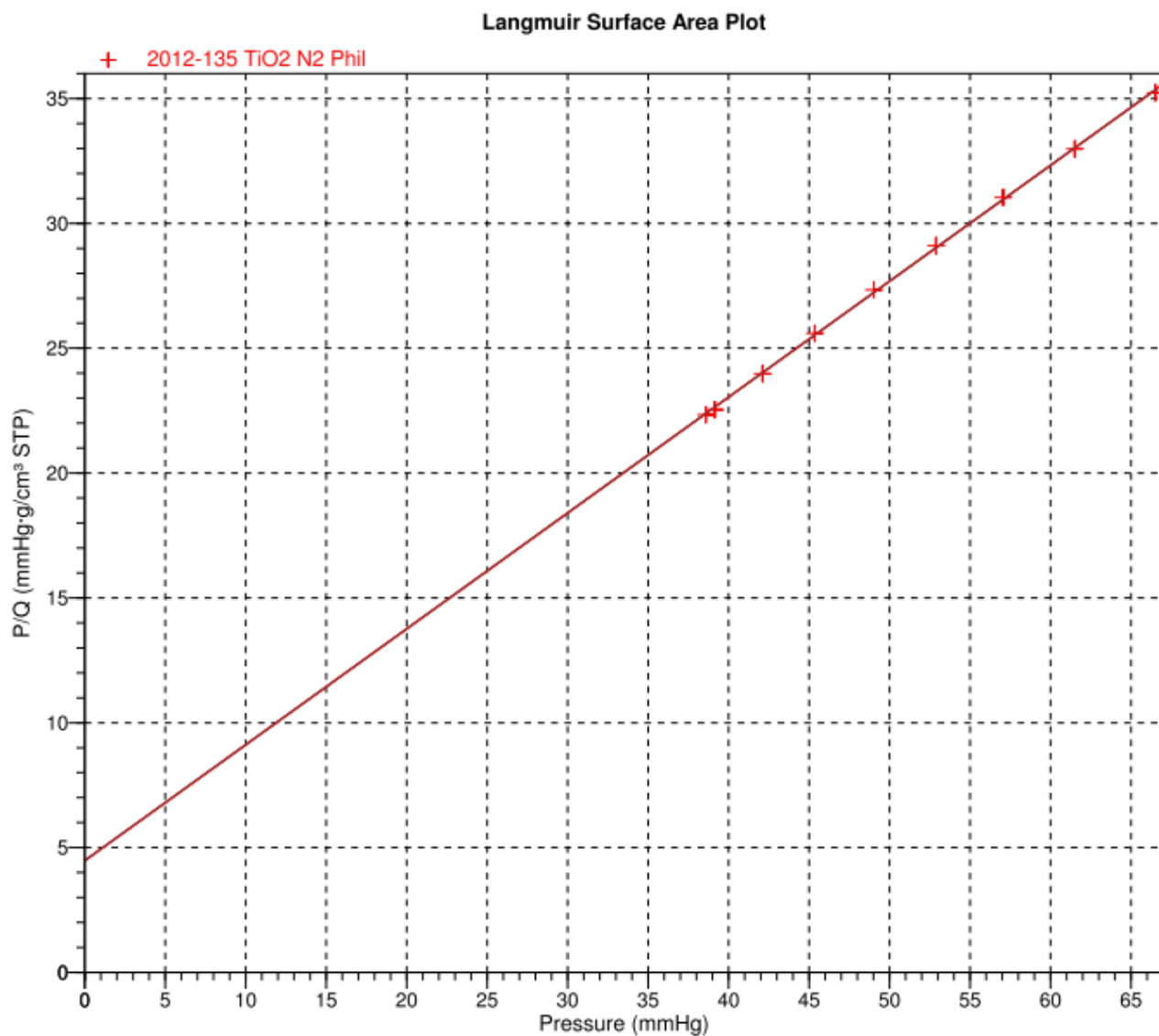
**Schlussfolgerung:**

Perowskit lässt sich mit Kohlenstoff nicht reduzieren und wäre als titanhaltiges Ausgangsmaterial nicht geeignet.

## 4.4 Bestimmung der Oberfläche durch Physisorption

### 4.4.1 Titandioxid

Im Diagramm (Abb. 54) ist die LANGMUIR-Isotherme für normalen Anatas abgebildet. Die daraus berechnete Oberfläche beträgt  $9,38 (\pm 0,07) \text{ m}^2/\text{g}$ .

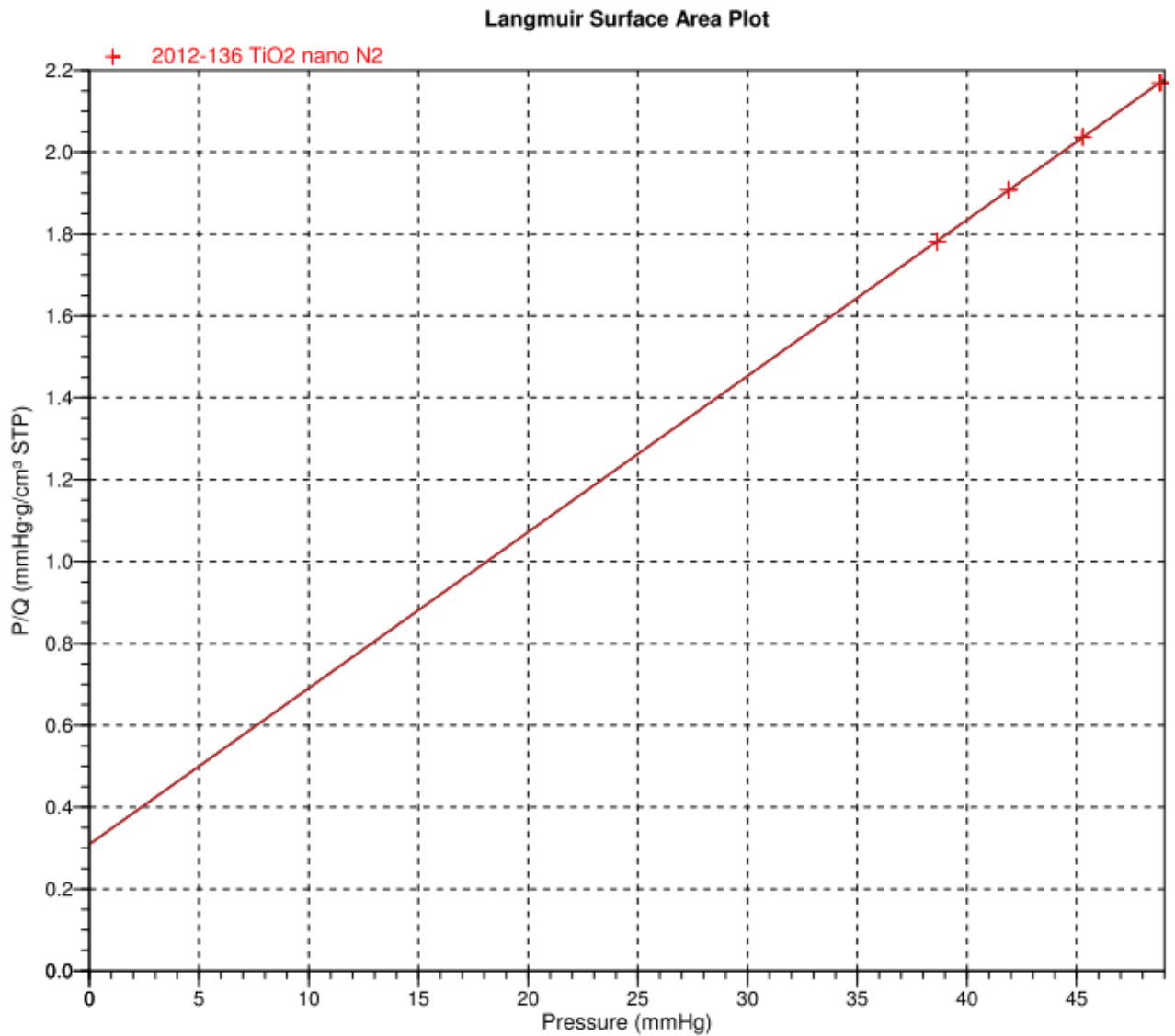


**Abb. 54 LANGMUIR-Isotherme für normales  $\text{TiO}_2$**

### 4.4.2 Nano-Anatas

Im Diagramm (Abb. 55) ist die LANGMUIR-Isotherme für nano-Anatas dargestellt. Die aus der Messung berechnete Oberfläche beträgt  $114,14 (\pm 0,7) \text{ m}^2/\text{g}$ .





**Abb. 55 LANGMUIR-Isotherme für nano-Anatas**

#### 4.4.3 Reaktiv-gemahlener Anatas

Im Diagramm (Abb. 56) ist die LANGMUIR-Isotherme für reaktiv-gemahlener Anatas dargestellt, der via H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Drucklaugung aus Ilmenit gewonnen wurde. Seine Oberfläche beträgt 122,53 (± 0,7) m<sup>2</sup>/g. Die Bestimmung der Oberfläche innerhalb von Poren ergab einen Wert von 29,11 m<sup>2</sup>/g.

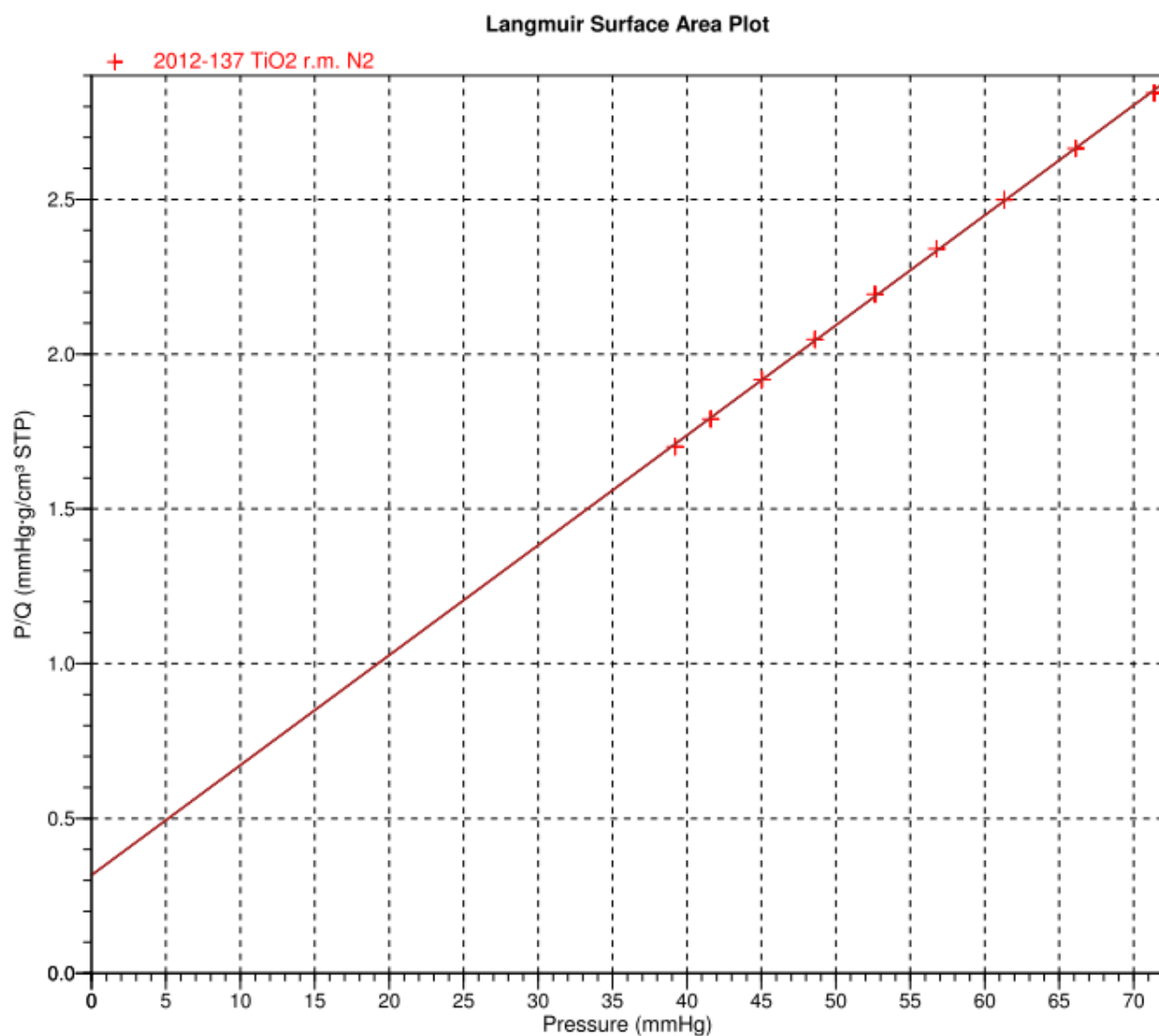


Abb. 56 LANGMUIR-Isotherme von reaktiv gemahlenem Anatas

## 4.4.4 Zusammenfassung

Anatas-Sorte	Oberfläche	Oberfläche in Poren
Anatas	9,38 ( $\pm 0,07$ ) m <sup>2</sup> /g	
nano-Anatas	114,14 ( $\pm 0,7$ ) m <sup>2</sup> /g	
reaktiv-gemahlener Anatas	122,53 ( $\pm 0,7$ ) m <sup>2</sup> /g	29,11 m <sup>2</sup> /g

Die Oberflächen pro Gramm Substanz unterscheiden sich zwischen Anatas einerseits und nano-Anatas und reaktiv-gemahlenem Anatas andererseits sich sehr stark. Interessant ist, dass nano-Anatas und reaktiv-gemahlener Anatas eine fast gleich große Oberfläche besitzen, obwohl sich die Korngrößen stark unterscheiden. Nur für reaktiv-gemahlenden Anatas konnte die Oberfläche innerhalb von Poren bestimmt werden. Sie macht etwa ein Viertel der Gesamtoberfläche aus.

## 4.5 Einschritt-Reaktion zwischen titanoxidhaltigem Ausgangsmaterial, Kohlenstoff und Iod

### 4.5.1 Reaktionen mit Titandioxid

Tab. 37 Ansatzübersicht  $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{I}_2$

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 42	$\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{I}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{I}_2 @ 900\text{ °C}$
PSP 60	$\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{I}_2$	$n\text{-TiO}_2 + \text{TC} + \text{I}_2 @ 900\text{ °C}$
PSP 61	$\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{I}_2$	$n\text{-TiO}_2 + \text{TC} + \text{I}_2 @ 950\text{ °C}$

#### 4.5.1.1 PSP 42

##### Versuchsvorbereitung:

Es wurde ein Gemisch aus 8 g  $\text{TiO}_2$ , 6 g Kohlegranulat und 6 g Spektralkohlepulver eingewogen und miteinander vermischt. Der Zusatz des Kohlegranulat sollte die Durchströmung des Gemischs verbessern bzw. die Bildung von Bypässen verhindern. Der Langkolben und das Gemisch wurden über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

##### Durchführung:

Im Abzug werden der Rohrofen und das Reaktionsrohr mit Iodreservoir so eingebaut, dass der befüllte Langkolben direkt angeschlossen werden kann. Das Gemisch wird in den Langkolben überführt, mit dem Gaseinleitrohr versehen und wie dargestellt im Ofen platziert (Abb. 57).

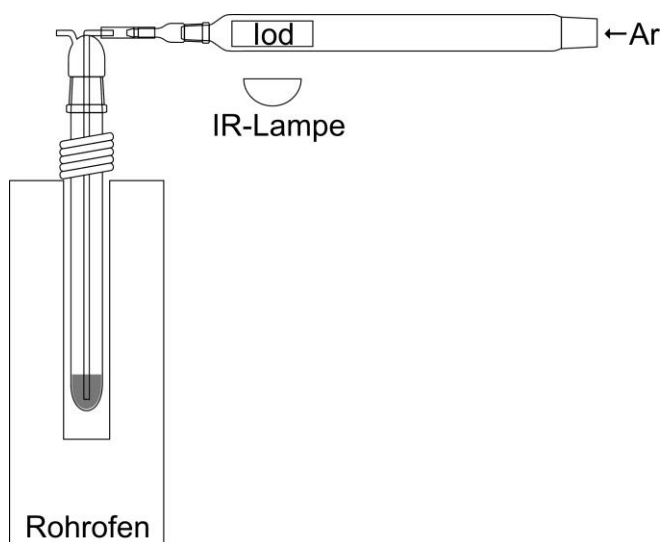


Abb. 57 Schematische Darstellung der für PSP 42 benutzten Apparatur

## 4 Experimenteller Teil

Ohne das Iod mit der IR-Lampe zu erwärmen, wird die Apparatur für 30 Minuten mit Argon gespült und nach folgendem Temperaturprogramm aufgeheizt:

$$RT \xrightarrow{10K/min} 800^{\circ}\text{C}(10\text{min}) \xrightarrow{5K/min} 950^{\circ}\text{C}(3\text{h}) \rightarrow RT$$

### Beobachtungen:

Nach dem Abkühlen wurde der Langkolben aus dem Rohrofen genommen. Es zeigte sich ein farbloser bis grauer Belag innerhalb des Kolbens, etwa in Höhe des Ofenausganges. Das Gaseinleitrohr aus Quarz war im unteren Teil schwarz-braun aber transparent verfärbt. Der Kolben wurde dann geöffnet und es zeigte sich keine Rauchentwicklung, wie sie beim Vorhandensein von  $\text{TiI}_4$  zu erwarten gewesen wäre.

### Auswertung:

Die pulverdiffraktometrische Analyse (Abb. 58) des farblosen Belages an der Kolbenwand zeigt unerwartet Kaliumiodid, sowie Kohlenstoff, der vermutlich durch den Gasstrom aus der heißen Zone ausgetragen wurde. Woher das Kaliumiodid stammt, kann nur vermutet werden. Möglich wäre, dass im Kohlegranulat geringe Anteile an Kaliumsalzen vorhanden waren, die mit Iodgas zu Kaliumiodid reagierten.

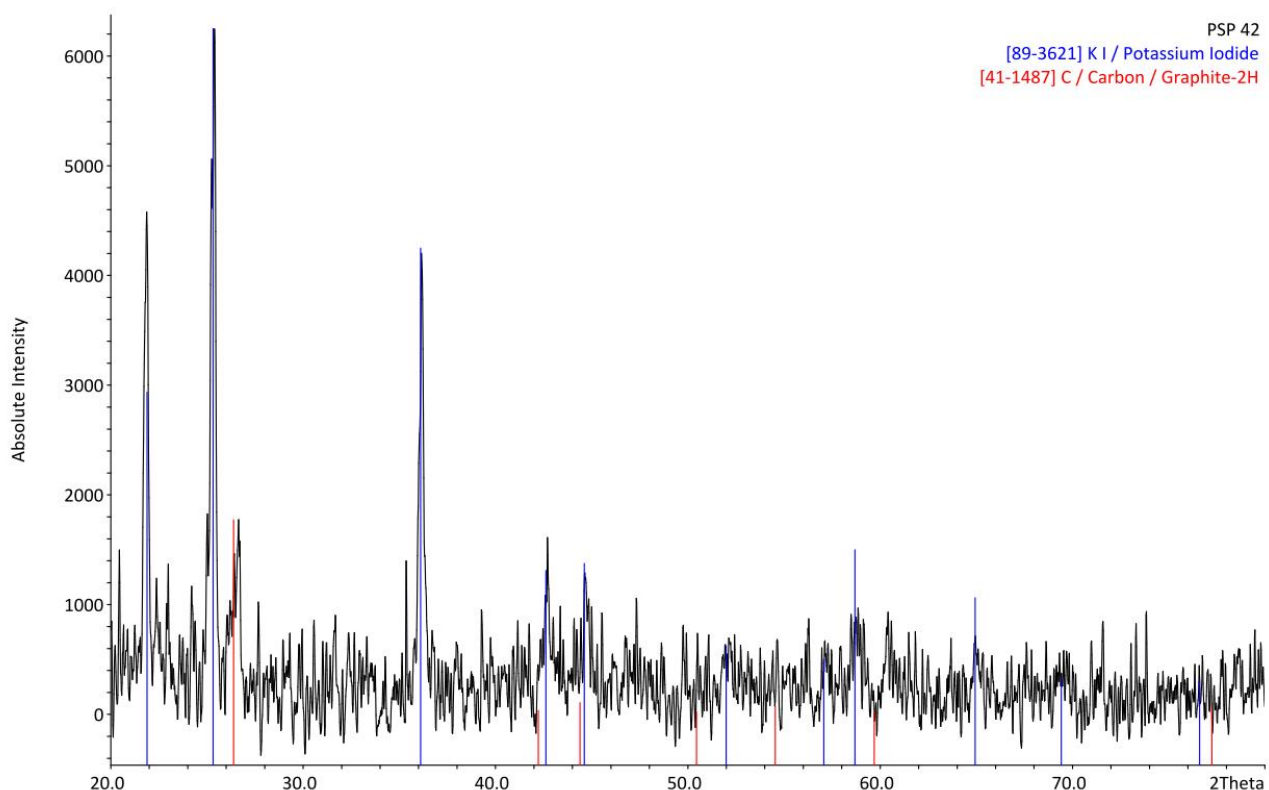


Abb. 58 Pulverdiffraktogramm PSP 42

**Schlussfolgerungen:**

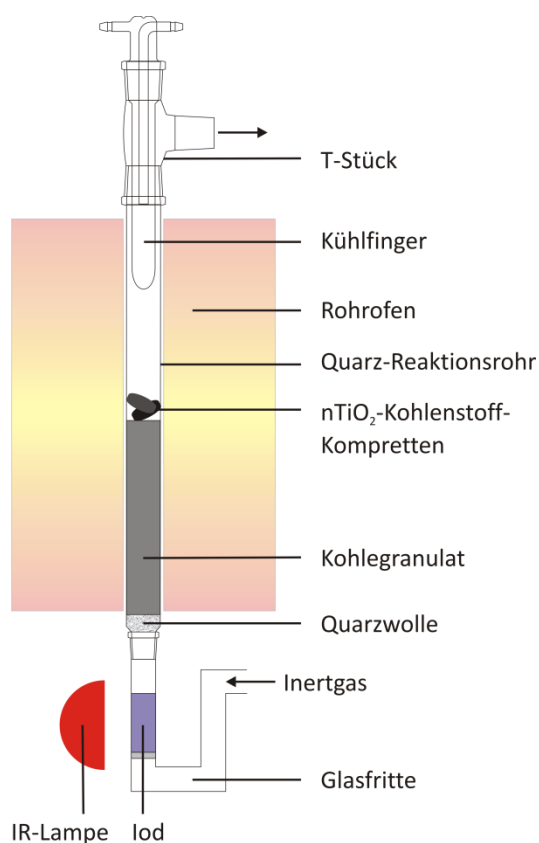
Bei dem Versuch ist kein Titan-tetraiodid entstanden. Vermutlich kühlt das mit Iod beladene und nur leicht angewärmte Argongas beim Einströmen in die heiße Zone das Gemisch so stark ab, dass keine Reaktion mehr stattfinden kann.

## 4.5.1.2 PSP 60 und 61

**Versuchsvorbereitung:**

Es wird ein Gemisch aus 0,823 g  $n\text{-TiO}_2$  und 1,17 g Saccharose in einem Porzellanmörser innig miteinander vermischt. Die Mischung wird in einem Rohrofen schrittweise bis auf 500 °C erhitzt. Bei 300 °C wird die Temperatur eine halbe Stunde lang gehalten, ebenso bei 500 °C. Aus dem erhaltenen  $\text{TiO}_2\text{-C}$ -Gemisch werden zwei Kompreten mit Hilfe einer Stempelpresse hergestellt.

Es wird dann eine Apparatur bestehend aus Glasfritte, Quarz-Reaktionsrohr, T-Stück mit Kühlfinger, Rohrofen und IR-Lampe aufgebaut (Abb. 59). Zur Positionierung der Kompreten in der heißen Zone des Ofens wird das Reaktionsrohr unten mit Quarzwolle versehen und mit Holzkohlegranulat aufgefüllt. Dieses Füllmaterial wird zuvor für eine Stunde bei 140 °C im Trockenschrank getrocknet.



**Abb. 59 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

### Durchführung:

Die Kompresse wird im Reaktionsrohr auf dem Kohlegranulat positioniert. Das Rohr wird so im Ofen platziert, dass die Kompresse sich in der heißen Zone des Rohrofens befindet. Die Apparatur wird weiter wie oben beschrieben aufgebaut und zunächst für eine halbe Stunde mit Helium gespült. Der Heliumgasstrom wird auf 2 – 3 Blasen pro Sekunde reduziert und die Temperatur nach und nach auf 900 °C (PSP 61) bzw. 950 °C (PSP 62) erhöht. Es wird darauf geachtet, beim Annähern an die Zieltemperatur nicht zu überheizen. Die IR-Lampe wird dann eingeschaltet und so stetig eine geringe Menge Iod verdampft, was sich durch eine deutliche Violettfärbung der Atmosphäre zeigt. Die IR-Lampe wird abgeschaltet, wenn sich am Kühlfinger ein dichter Belag an Iodkristallen gebildet hat. Die Temperatur wird kurze Zeit später ebenfalls nach und nach herunter geregelt. Der Heliumgasstrom wird bis zur vollständigen Abkühlung aufrecht erhalten.

Zum Schluss wird der Kühlfinger vorsichtig abgenommen und der sich an der Spitze des Fingers befindliche rotbraune Niederschlag zügig mit 100 bis 200 mL 1-molarer Schwefelsäure in einen Erlenmeyerkolben gespült. Es zeigt sich bereits eine beginnende Weißfärbung des Niederschlages. Die schwachgelbe Lösung wird zur weiteren Bearbeitung in einen Messkolben überführt.

### Beobachtungen:

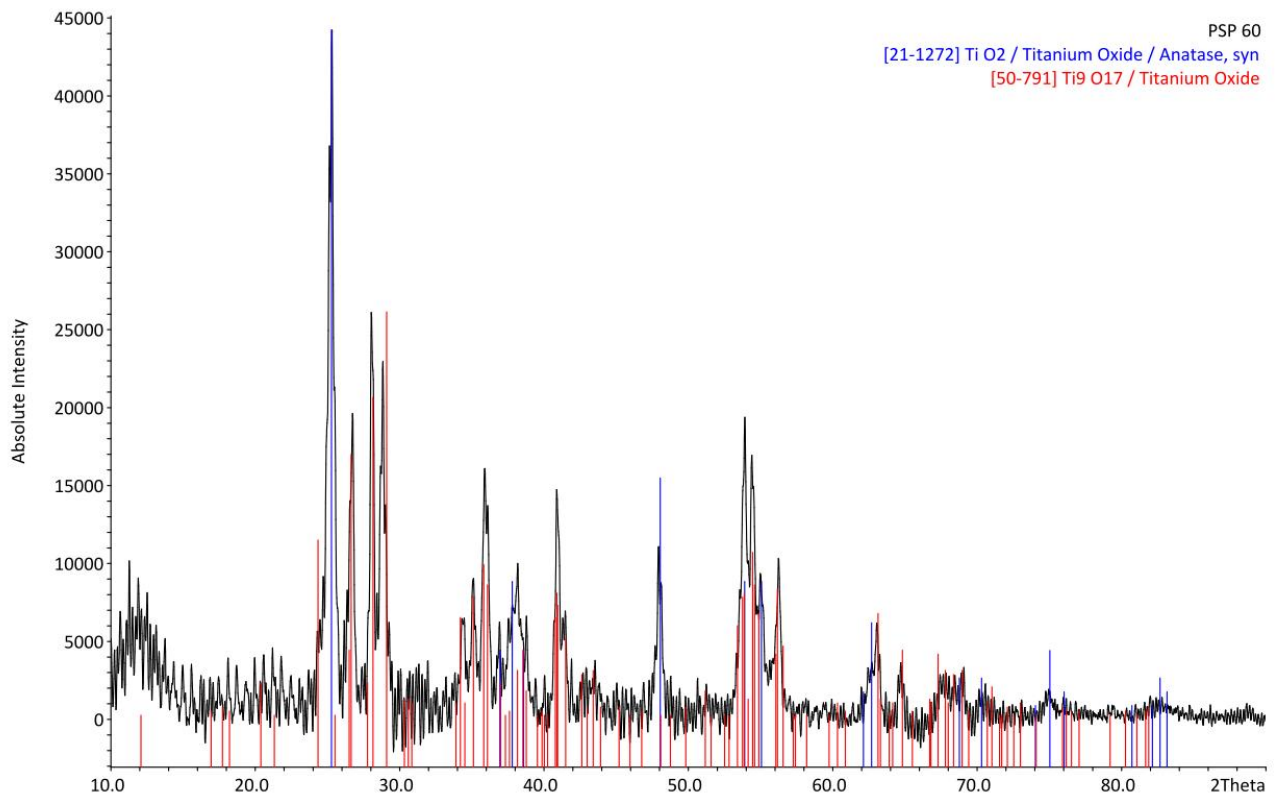
PSP 60: Die Kompresse ist nach dem Erhitzen merklich verfärbt. Während sie vor der Reaktion dunkelgrau war, zeigte sich hinterher eine schwarzblaue Farbe. Am Kühlfinger schied sich im oberen Bereich ein metallisch glänzender Belag an Iod ab. An der Spitze des Kühlfingers bildete sich ein rotbrauner Niederschlag, der sich an Luft weiß zu verfärben begann. Die schwefelsaure Lösung des Niederschlags zeigte zunächst eine schwachgelbe Farbe, die sich nach einigen Tagen vertiefte.

PSP 61: die Kompresse verfärbte sich während des Erhitzens von dunkelgrau nach tiefschwarz. Sie ließ sich im Mörser sehr leicht zerstoßen und direkt in ein sehr feines schwarzes Pulver zerkleinert. Es waren keine größeren Partikel mehr zu erkennen. Wie schon bei PSP 60 schied sich am unteren Teil des Kühlfingers ein schwarzgrauer bis rotbrauner Niederschlag ab. Am oberen Teil findet sich wie zuvor metallisch-glänzendes Iod. Der Niederschlag verfärbte sich bei Kontakt mit der Raumluft allmählich weiß, wurde jedoch zügig mit 150 mL 1-molarer Schwefelsäure abgespült und aufgelöst. Die entstehende Lösung war leicht gelb und wurde zur weiteren Bearbeitung in einen 100 mL Messkolben gefüllt.

### Auswertung:

Das Diffraktogramm (Abb. 60) der Reaktionsprodukte von PSP 60 zeigt noch Anteile von Anatas, aber auch die teilreduzierte Phase  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ . Der Niederschlag der Kühlfingers aus diesem Versuch wurde wie beschrieben in Schwefelsäure gelöst. Enthaltenes Titan sollte photometrisch durch den gelben Peroxotitan-Komplex nachgewiesen werden. Dies gelang jedoch nicht. Eine spätere ICP-

OES-Analyse der Probe konnte Titan zwar qualitativ nachweisen, jedoch war die Konzentration 0,8 mg/L äußerst gering.



**Abb. 60 Pulverdiffraktogramm PSP 60**

Versuch PSP 61: Das Diffraktogramm der Kompresse nach der Reaktion (Abb. 61) zeigt neben der  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ -Hauptphase noch schwache Reflexe von Titandioxid.

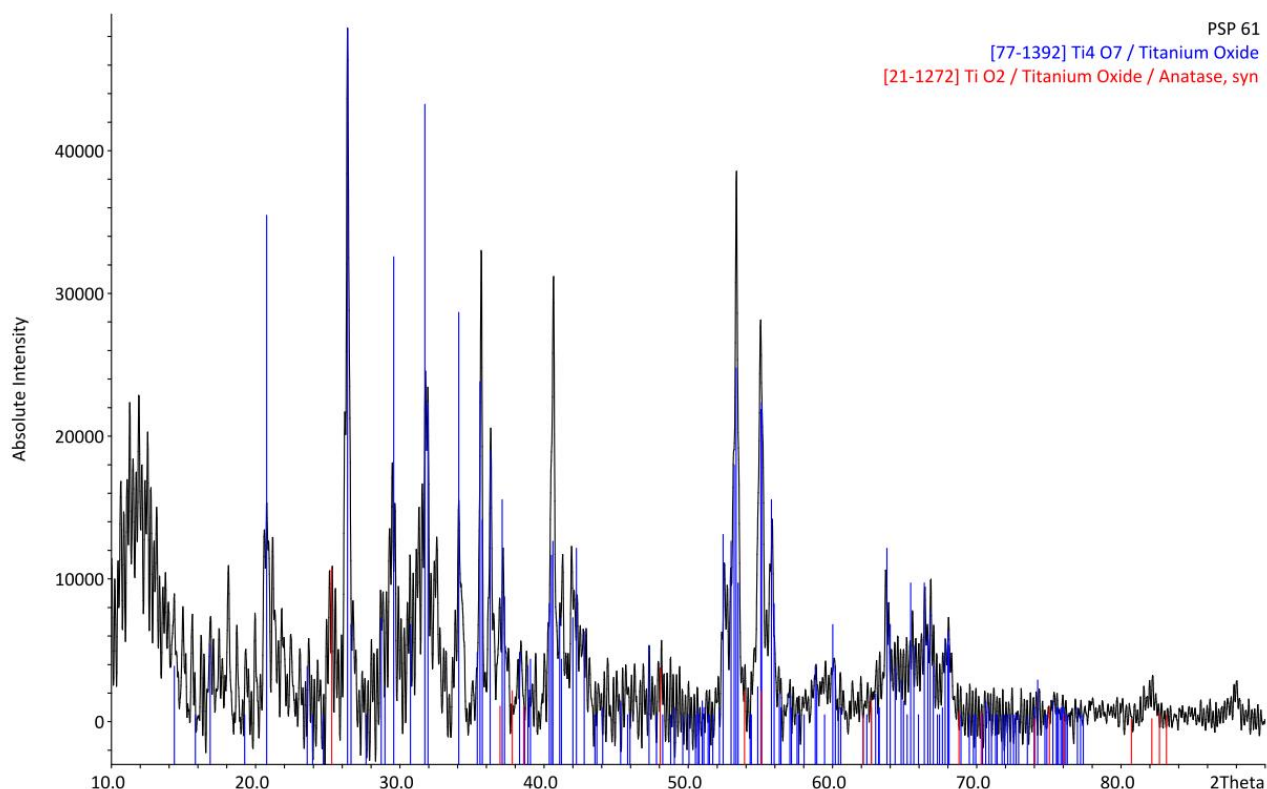
Der in verd. Schwefelsäure gelöste rot-braune Niederschlag wurde mittels ICP-OES analysiert. Es zeigte sich in Titangehalt der Lösung von 18,5 mg/L.

#### Schlussfolgerung:

PSP 60: Eine Reduktion von Titandioxid mit Kohlenstoff bei 900 °C konnte bisher nicht beobachtet werden. Die reduzierte Phase zeigt relativ starke Reflexe im Pulverdiffraktogramm. Der Titangehalt der Lösung des Niederschlags ist so gering, dass er auch durch Verunreinigungen des Messkolbens entstanden sein könnte.

PSP 61: Das Diffraktogramm der Kompresse, die bei 950 °C carboiodiert wurde, zeigt die teilreduzierte Phase  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Der Titangehalt der Lösung des Niederschlags zeigt, dass sich bei der Reaktion Titantetraiodid gebildet hat.

## 4 Experimenteller Teil



**Abb. 61** Pulverdiffraktogramm PSP 61

### 4.5.2 Reaktionen mit Ilmenit

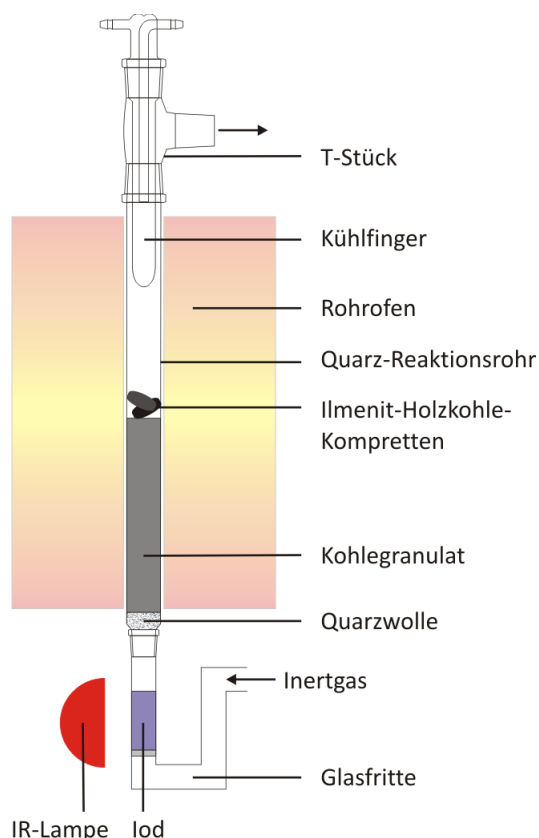
**Tab. 38** Ansatzübersicht  $\text{FeTiO}_3 + \text{C} + \text{I}_2$

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 57	$\text{FeTiO}_3 + \text{C} + \text{I}_2$	rm- $\text{FeTiO}_3$ + HK + $\text{I}_2$ @ 980 °C
PSP 58	$\text{FeTiO}_3 + \text{C} + \text{I}_2$	rm- $\text{FeTiO}_3$ + HK + $\text{I}_2$ @ 980 °C

#### Versuchsvorbereitung:

Es wird eine Apparatur bestehend aus Glasfritte, Quarz-Reaktionsrohr, T-Stück mit Kühlfinger, Rohrfen und IR-Lampe aufgebaut (Abb. 62). Zur Positionierung der Kompressen in der heißen Zone des Ofens wird das Reaktionsrohr unten mit Quarzwolle versehen und mit Holzkohlegranulat aufgefüllt. Dieses Füllmaterial wird zuvor für eine Stunde bei 140 °C im Trockenschrank getrocknet.





**Abb. 62 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

#### Durchführung:

Zunächst werden zwei Kompressen (497 mg und 605 mg) des reaktiv-gemahlenden Ilmenit-Holzkohle-Gemisches mit Hilfe einer Stempelpresse hergestellt. Das Reaktionsrohr wird am unteren Ende mit Glaswolle versehen und das vorgetrocknete Holzkohlegranulat eingefüllt. Die beiden Kompressen werden auf dem Holzkohlegranulat positioniert. In die Glasfritte wird eine ausreichende Menge Iod in Form von Kügelchen eingefüllt. Die Apparatur wird dann gemäß der Zeichnung (Abb. 62) zusammengebaut und zunächst mit Helium gespült.

Am Ofenregler wird eine Temperatur von 980 °C eingestellt und unter einem leichten Inertgasstrom aufgeheizt. Sobald die Temperatur erreicht ist, wird das Iod in der Glasfritte mit Hilfe einer Infrarot-Lampe sublimiert und vom Schutzgas in die Reaktionszone getragen. Ist das Iod im Reservoir verbraucht, wird die Infrarotlampe abgeschaltet und der Ofen kontrolliert abkühlen gelassen. Das Reaktionsrohr wird dann von der Glasfritte getrennt und das Rohr mit einer Schliffkappe versehen. Am oberen Ende wird die Schlaucholive vom T-Stück getrennt und dieses ebenfalls mit einer Schliffkappe versehen. Das Reaktionsrohr wird nun vorsichtig aus dem Ofen gezogen und in eine Halteklammer gespannt.

Der Kühlfinger kann nun sehr vorsichtig aus dem T-Stück gezogen und die anhaftenden Niederschläge und Kristalle mit 1-molarer Schwefelsäure abgespült werden. Der Belag und die Kristalle, die sich an der Wand des Reaktionsrohres gebildet haben, werden mit einem Spatel abgekratzt und ebenfalls der schwefelsauren Lösung zugeführt. Die beiden Kompressen werden

## 4 Experimenteller Teil

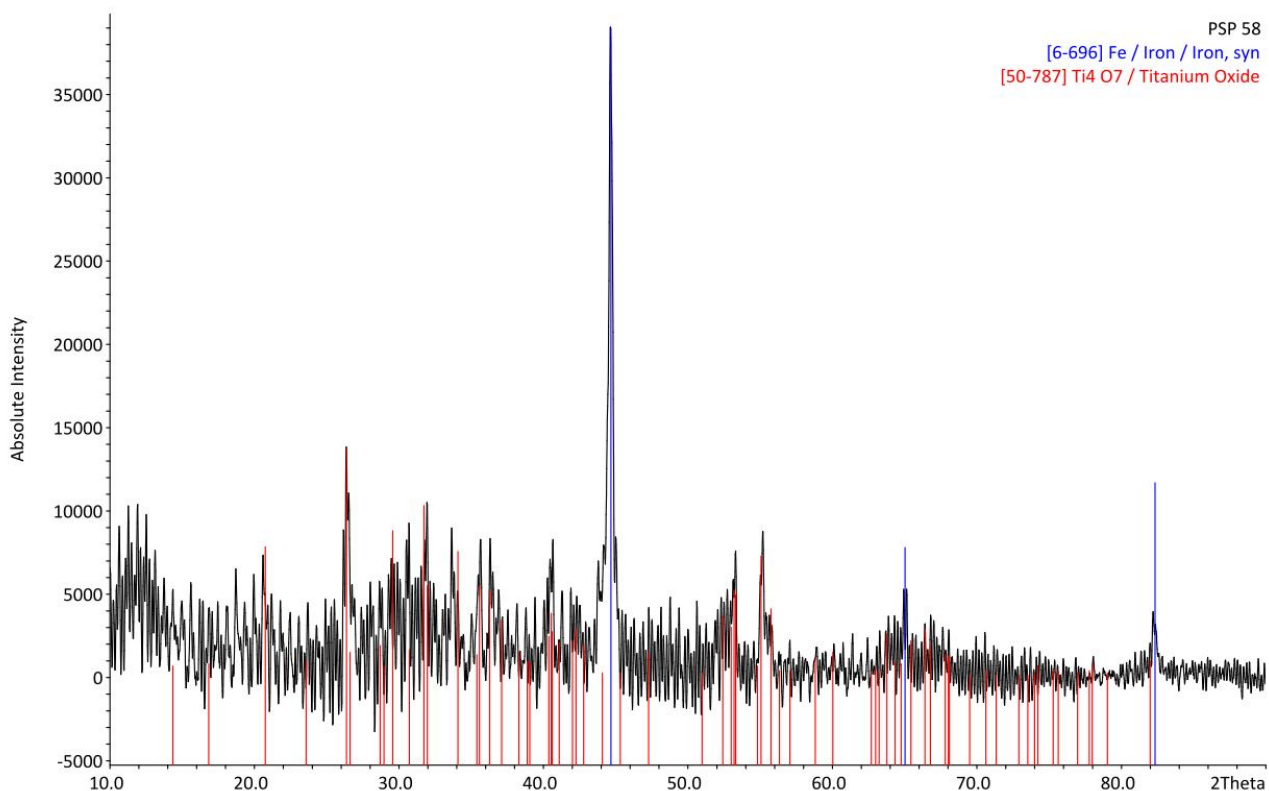
aus dem Reaktionsrohr geholt und gewogen. Eine der Kompressen wird zur pulverdiffraktometrischen Untersuchung in einem Achat-Mörser zermörsert.

### Beobachtungen:

Am Kühlfinger scheidet sich nach und nach ein schwarzer Niederschlag ab. Später bilden sich auch Iodkristalle am Kühlfinger. Am Reaktionsrohr haben sich ein farbloser Belag, teils aus farblosen Nadeln bestehend, und einige weinrote Kristalle gebildet. Beim Abkratzen der Kristalle ziehen diese merklich Wasser an und erhalten eine zähflüssige Konsistenz. Die schwefelsaure Lösung verfärbt sich zunächst gelb und nach längerem Stehen orange.

### Auswertung:

Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 63) zeigt Eisen und  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Titandioxid und Ilmenit sind in dem gemessenen Gemisch nicht mehr als kristalline Phasen zu finden.



**Abb. 63 Pulverdiffraktogramm PSP 58**

Die schwefelsauren Lösungen wurden mittels AAS und ICP-OES auf ihre Gehalte an Eisen und Titan untersucht. Die Messergebnisse sind in Tab. 39 aufgeführt.

Im Vergleich zu Eisen ist Titan in nur sehr geringen Mengen vorhanden. Das molare Verhältnis von Titan zu Eisen ist in beiden Proben etwa gleich groß und liegt zwischen 1 : 60 und 1 : 70.

**Tab. 39 Eisen- und Titankonzentrationen der gelösten Kühlfinger-Niederschläge**

Metall	Analysemethode	PSP 57	PSP 58
Fe	AAS	339,1 mg/L	822,9 mg/L
Ti	ICP-OES	4 mg/L	12 mg/L
mol-Verhältnis Ti/Fe		1 : 70	1 : 60

#### 4.5.3 Reaktionen mit Titancarbid

**Tab. 40 Ansatzübersicht TiC + I<sub>2</sub>**

Probennummer	Kategorie	Beschreibung
PSP 59	TiC + I <sub>2</sub>	TiC (+G) + I <sub>2</sub> @ 900 °C

#### Versuchsvorbereitung:

Es wurde eine Apparatur bestehend aus Glasfritte, Quarz-Reaktionsrohr, T-Stück mit Kühlfinger, Rohrofen und IR-Lampe aufgebaut. Zur Positionierung der Komprette in der heißen Zone des Ofens wird das Reaktionsrohr unten mit Quarzwolle versehen und mit Holzkohlegranulat aufgefüllt. Dieses Füllmaterial wurde zuvor bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### Durchführung:

Zunächst wird eine Komprette aus 400 mg TiC und 200 mg Graphit mit Hilfe einer Stempelpresse hergestellt. Das Graphit ist nötig, um eine stabilere Komprette zu erhalten. Das Reaktionsrohr wird am unteren Ende mit Glaswolle versehen und das vorgetrocknete Holzkohlegranulat eingefüllt. Die Komprette wird auf dem Holzkohlegranulat positioniert. In die Glasfritte wird eine ausreichende Menge Iod in Granulat-Form eingefüllt. Die Apparatur wird dann gemäß Abb. 62 zusammengebaut und zunächst mit Helium gespült.

Am Ofenregler wird eine Temperatur von 900 °C eingestellt und unter einem leichten Inertgasstrom aufgeheizt. Sobald die Temperatur erreicht ist, wird das Iod in der Glasfritte mit Hilfe einer Infrarot-Lampe sublimiert und vom Schutzgas in die Reaktionszone getragen. Sobald das Iod im Reservoir verbraucht ist, wird die Infrarotlampe abgeschaltet und der Ofen kontrolliert abkühlen gelassen. Das Reaktionsrohr wird dann von der Glasfritte getrennt und das Rohr mit einer Schliffkappe versehen. Am oberen Ende wird die Schlaucholive vom T-Stück getrennt und dieses ebenfalls mit einer Schliffkappe versehen. Das Reaktionsrohr wird nun vorsichtig aus dem Ofen gezogen und in eine Halteklammer gespannt.

Der Kühlfinger kann nun sehr vorsichtig aus dem T-Stück gezogen und die anhaftenden Niederschläge und Kristalle mit 1-molarer Schwefelsäure abgespült werden. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung.

**Beobachtungen:**

Am Kühlfinger scheidet sich nach und nach ein schwarzer Niederschlag ab. Später bilden sich auch Iodkristalle am Kühlfinger. Die schwefelsaure Lösung verfärbt sich gelb. In einer ICP-OES-Analyse konnte Ti qualitativ nachgewiesen werden.

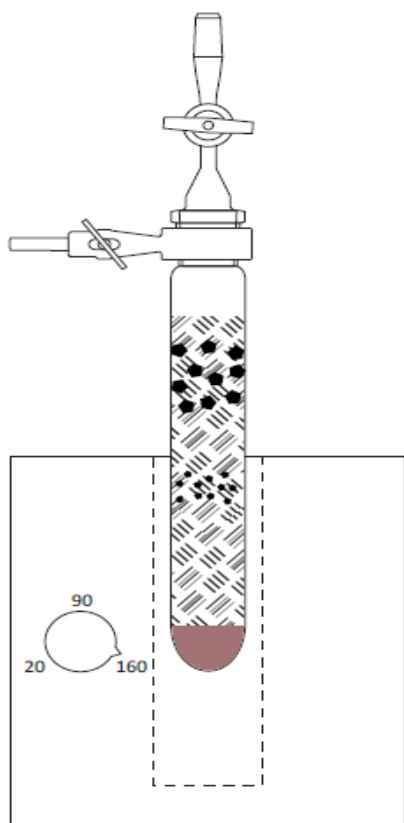
**4.6 Trennung von Iodiden durch Sublimation****Tab. 41 Versuchsübersicht**

Ansatznummer	T [°C]	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub>
PSF 01	150	x	x	x				
PSF 02	190	x	x	x				
PSF 03	200	x	x	x				
PSF 04	200	x	x	x				
PSF 05	200	x	x	x				
PSF 06	200	x	x		x			
PSF 07	200	x	x		x			
PSF 08	200		x	x	x			
PSF 09	200	x		x	x			
PSF 10	200	x		x	x			
PSF 11	200	x	x		x			
PSF 12	200	x	x		x			
PSF 13	650				x	x	x	x

**Durchführung:**

Ein Langkolben aus Glas, ein Schliffhahn und die Glas-Raschigringe werden im Trockenschrank bei 80 – 100 °C vorgetrocknet. Zur weiteren Trocknung wird der Kolben mit den Raschigringen befüllt und unter Vakuum in einem kleinen Rohrofen für eine halbe Stunde auf 300 °C erhitzt. Der evakuierte Kolben wird dann in eine Handschuhbox eingeschleust. Die Raschigringe werden in ein Becherglas geschüttet. Von den jeweiligen wasserfreien Iodiden werden ca. 200 mg abgewogen und in den Kolben überführt. Anschließend werden die Raschigringe wieder eingefüllt, der Kolben verschlossen und wieder ausgeschleust.

Der Langkolben wird in einem kleinen Rohrofen platziert und zunächst evakuiert. Nach einer halben Stunde wird der Schliffhahn verschlossen und der Rohrofen auf 200 °C (bzw. 650 °C bei PSF 13) aufheizt (Abb. 64). Um den Temperaturabfall am Ofenausgang abzumildern, wird der Teil des Kolbens, der nicht im Rohrofen steckt, sorgfältig mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Temperatur wird drei Tage gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Langkolben erneut in die Handschuhbox eingeschleust. Dort werden die Raschigringe entsprechend der Niederschlagsbereiche der Iodide in Erlenmeyerkolben sortiert. Die Erlenmeyerkolben werden mit den Gummistopfen verschlossen und zusammen mit den anderen Gerätschaften ausgeschleust.



**Abb. 64 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

Es wird ein Liter 1-molare Schwefelsäure vorbereitet. Die Raschigringe in den Erlenmeyerkolben werden dann nach dem Öffnen zügig mit Schwefelsäure übergossen. Flüssigkeit und Raschigringe werden mit Hilfe eines Büchnertrichters voneinander getrennt. Die Raschigringe werden mit weiterer Schwefelsäure gewaschen, bis sie völlig farblos erscheinen. Das jeweilige Filtrat wird durch einen Papierfilter in einen Maßkolben überführt.

Die nun gelösten Iodide werden mittels ICP-OES analysiert, um die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Niederschläge zu ermitteln.

In einem Sublimationsexperiment mit einem Gemisch dieser drei Iodide sollte auf Grund der Dampfdruckwerte eine merkliche Sublimation beobachtet werden. Es wird angenommen, dass sich die Iodide nach dem Erhitzen in einem Bereich der Apparatur niederschlagen, die etwa die Temperatur des Schmelzpunktes hat. Ideal wäre die Bildung drei bzw. vier reinen Phasen in gut voneinander getrennten Bereichen des Kolbens.

### 4.6.1 $\text{TiI}_4$ , $\text{SiI}_4$ und $\text{AlI}_3$ (niedrigsublimierende Iodide)

#### 4.6.1.1 PSF 04

**Tab. 42 Einwaagen in mg**

Phase	$\text{TiI}_4$	$\text{SiI}_4$	$\text{AlI}_3$	$\text{TiI}_4$	$\text{SiI}_4$	$\text{AlI}_3$
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
<b>Eduktgemisch</b>	515	521	511	33,29	33,68	33,03

#### Beobachtung:

Das Gemisch hat sich in mehrere makroskopische Phasen unterteilt, die sich zunächst optisch unterscheiden lassen. Im Bereich des oberen Schliffhahns haben sich gut ausgebildete Iodkristalle gebildet. Etwas weiter darunter, etwa in Höhe des Schliffs bis etwa 2 cm über dem Ofenausgang befinden sich kräftig-rote Kristalle, die mit zunehmender Größe dunkler bis schwarz erscheinen. Eine große Menge schwarzer, mitunter metallische glänzender Kristalle hat sich in Höhe des Ofenausgangs abgeschieden. Es ist nahezu kein Bodensatz übrig geblieben. Die Raschigringe innerhalb des Ofens sind farblos und ohne erkennbaren Belag.

Die Phasen wurden wie folgt festgelegt:

- Phase 1: Kopf des Schliffhahns bis etwa 1 cm unterhalb der Normschliffhülse im Kolben
- Phase 2: von dort bis 2 cm vor Ofenausgang
- Phase 3: Ofenausgang

#### ICP-OES-Analyse:

**Tab. 43 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{TiI}_4$	$\text{SiI}_4$	$\text{AlI}_3$
	mg/L			%		
<b>1</b>	0,19	5,61	< 0,09	2,0	96,8	1,2
<b>2</b>	1,43	12,64	< 0,09	6,4	93,1	0,5
<b>3</b>	142,10	38,99	63,29	49,2	22,2	28,6

#### Schlussfolgerung:

Die ersten beiden Phasen bestehen zum Großteil aus Siliciumtetraiodid, mit geringen Anteilen an Titantetraiodid und Aluminiumiodid. Der Hauptteil des gesamten Gemisches sammelte sich allerdings in der dritten Phase, die zur Hälfte aus Titantetraiodid und zu je etwa einem Viertel aus Aluminiumiodid und Siliciumtetraiodid besteht. Während sich Siliciumtetraiodid relativ rein in einem Bereich des Kolbens finden lässt, so konnten Titantetraiodid und Aluminiumiodid nicht voneinander getrennt werden.

## 4.6.1.2 PSF 05

Tab. 44 Einwaagen

Phase	Ti <sub>4</sub>	Si <sub>4</sub>	Al <sub>3</sub>	Ti <sub>4</sub>	Si <sub>4</sub>	Al <sub>3</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
Eduktgemisch	301	315	316	32,30	33,80	33,91

**Beobachtung:**

Es sind wieder mehrere Phasen zu finden. Im Schliffhahn sind erneut Iodkristalle zu finden. In Höhe des Schliffs bis etwa 2 cm über dem Ofenausgang, finden sich kräftig-rote Kristalle, die mit zunehmender Größe dunkler bis schwarz erscheinen. Eine große Menge schwarzer, metallisch glänzender Kristalle hat sich in Höhe des Ofenausgangs abgeschieden. Es ist fast kein Bodensatz übrig geblieben.

Die Phasen wurden wie folgt festgelegt:

- Phase 1: Kopf des Schliffhahns bis etwa 1 cm unterhalb der Normschliffhülse im Kolben
- Phase 2: von dort bis 2 cm vor Ofenausgang
- Phase 3: Ofenausgang

**ICP-OES-Analyse:**

Tab. 45 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ti <sub>4</sub>	Si <sub>4</sub>	Al <sub>3</sub>
	mg/L			%		
1	0,58	12,70	< 0,09	2,7	96,8	0,6
2	3,79	11,11	< 0,09	17,1	82,4	0,5
3	64,75	29,83	33,20	41,2	31,2	27,5

**Schlussfolgerungen:**

Wie in Versuch PSF 04 zeigen sich die oberen beiden Phasen reich an Siliciumtetraiodid. Die Anteile an Aluminiumiodid an beiden Phasen ist sehr gering, während der von Titanetetraiodid insbesondere in der zweiten Phase beträchtlich ist. Auch in der Zusammensetzung der dritten Phase zeigt sich ein ähnliches Bild wie in PSF 04. Sie besteht hauptsächlich aus Titanetetraiodid, aber auch Siliciumiodid und Aluminiumiodid sind mit fast 30 % beteiligt. So lässt sich wiederum feststellen, dass sich Siliciumiodid besser aus dem Gemisch separieren lässt als Titanetetraiodid oder Aluminiumiodid.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.6.2 $\text{FeI}_2$ , $\text{CaI}_2$ , $\text{MgI}_2$ und $\text{MnI}_2$ (hochsublimierende Iodide)

#### 4.6.2.1 PSF 13

**Tab. 46 Einwaagen**

Phase	$\text{FeI}_2$	$\text{CaI}_2$	$\text{MgI}_2$	$\text{MnI}_2$	$\text{FeI}_2$	$\text{CaI}_2$	$\text{MgI}_2$	$\text{MnI}_2$
	Einwaage in mg				Massenanteil in %			
<b>Eduktgemisch</b>	215	200	209	218	25,53	23,75	24,82	25,89

#### **Beobachtung:**

Neben den Iodkristallen im Schliffhahn ist im oberen Bereich der Langkolbens hat sich ein orangebrauner Belag an den Raschigringen zu erkennen. Nach unten etwa zur Mitte des Langkolbens wechselt die Farbe des Belags nach weiß. Es schließt sich eine schmale Zone mit augenscheinlich unbeladenen Raschigringen an. In der unteren Hälfte des Kolbens findet sich eine weitere Zone mit weißem Belag an den Raschigringen, während im Sumpf die Farbe eher grau bis schwarz ist.

Es wurden vier Phasen wie folgt festgelegt (vgl. Abb. 65):

- Phase 1: orangebrauner Belag
- Phase 2: weißer Belag der oberen Hälfte
- Phase 3: weißer Belag der unteren Hälfte
- Phase 4: Sumpf



**Abb. 65 PSF 13 nach der Erhitzung**



**ICP-OES-Analyse:****Tab. 47 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	FeI <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub>
	mg/L				%			
1	2,39	1,07	0,50	0,54	44,5	26,2	19,1	10,2
2	5,02	0,34	0,39	2,62	56,0	5,3	9,1	29,6
3	4,86	0,142	0,47	2,71	55,8	2,2	10,4	31,6
4	131,50	84,70	45,59	137,30	27,6	23,5	19,7	29,2

**Schlussfolgerungen:**

Die ICP-OES-Analyse der nach dem Erhitzen erhaltenen Phasen zeigen, dass sich die vier Stoffe bei diesem Versuch noch sehr schlecht voneinander trennen ließen. Es lassen sich keine einheitlichen Tendenzen feststellen. Eisen(II)-iodid und Manganioidid scheinen etwas besser zu sublimieren als Calciumiodid und Magnesiumiodid.

4.6.3 TiI<sub>4</sub>, SiI<sub>4</sub>, AlI<sub>3</sub> und FeI<sub>2</sub> (niedrig- und hochsublimierende Iodide)

## 4.6.3.1 PSF 06

**Tab. 48 Einwaagen**

Phase	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
<b>Eduktgemisch</b>	207	198	209	33,71	32,25	34,04

**Beobachtung:**

Ganz oben im Schliffhahn haben sich Iodkristalle gebildet. In Höhe des Schliffs bis etwa 2 cm über dem Ofenausgang finden sich kräftig-rote Kristalle, die mit zunehmender Größe dunkler bis schwarz erscheinen. Eine große Menge schwarzer, mitunter metallische glänzender Kristalle hat sich in Höhe des Ofenausgangs abgeschieden. Knapp darunter findet sich ein schwach gelber Belag auf den Raschigringen. Als Bodensatz ist ein braunes Pulver, vermutlich Eisen(II)-iodid, verblieben. Die Raschigringe innerhalb des Ofens sind farblos und ohne erkennbaren Belag.

Die Phasen wurden wie folgt festgelegt:

- Phase 1: Kopf des Schliffhahns bis etwa 1 cm unterhalb der Normschliffhülse im Kolben
- Phase 2: von dort bis 2 cm vor Ofenausgang
- Phase 3: Ofenausgang

## ICP-OES-Analyse:

Tab. 49 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	1,00	4,80	0	11,2	88,8	0,0
2	35,65	6,69	0	76,4	23,6	0,0
3	4,37	2,08	0	56,2	43,9	0,0
4	11,31	14,07	82,70	15,3	31,3	53,4

## Schlussfolgerung:

Eiseniodid lässt sich nur in der untersten Phase finden. In den oberen drei Phasen befindet es sich nicht. Bei 200 °C ist kein Dampfdruck von Eisen(II)-iodid vorhanden. Die Phasen 1 und 2 sind reich an Siliciumtetraiodid, während die dritte Phasen etwa zu gleichen Teilen aus Titantetraiodid und Siliciumtetraiodid gemischt ist.

## 4.6.3.2 PSF 07

Tab. 50 Einwaagen

Phase	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
Eduktgemisch	212	208	221	33,07	32,45	34,48

## Beobachtung:

Im Schliffhahn haben sich Iodkristalle gebildet. Etwas weiter darunter, etwa in Höhe des Schliffs bis etwa 2 cm über dem Ofenausgang finden sich kräftig-rote Kristalle, die mit zunehmender Größe dunkler bis schwarz erscheinen. Eine große Menge schwarzer, metallisch glänzender Kristalle hat sich in Höhe des Ofenausgangs abgeschieden. Knapp darunter findet sich ein schwach gelber Belag auf den Raschigringen. Als Bodensatz ist ein braunes Pulver, vermutlich Eisen(II)-iodid übrig geblieben. Die Raschigringe innerhalb des Ofens sind farblos und ohne erkennbaren Belag.

Die Phasen wurden wie folgt festgelegt:

- Phase 1: Kopf des Schliffhahns bis etwa 1 cm unterhalb der Normschliffhülse im Kolben
- Phase 2: von dort bis 2 cm vor Ofenausgang
- Phase 3: Ofenausgang
- Phase 4: schwach gelber Belag an den Raschigringen

**ICP-OES-Analyse:****Tab. 51 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	0,00	3,76	0,00	0,00	100,0	0,0
2	3,91	3,64	0,00	39,6	60,5	0,0
3	12,82	3,39	0,00	69,7	30,3	0,0
4	0,89	2,39	0,00	18,5	81,5	0,0

**Schlussfolgerungen:**

Eiseniodid lässt sich in keiner der Phasen finden. Das lässt darauf schließen, dass bei 200 °C kein nennenswerter Dampfdruck besteht und Eiseniodid auch nicht durch irgendeine Transportreaktion mitgeschleppt wird. Phase 1 besteht rein aus Siliciumtetraiodid, während die anderen drei Phasen jeweils Gemische aus Titantetraiodid und Siliciumtetraiodid in Verhältnissen zwischen 2 : 8 und 7 : 3 sind. Wieder zeigt sich, dass sich zwar eine Siliciumtetraiodid-reiche Phase bildet, die Trennung von TiI<sub>4</sub> aber nicht vollständig gelingt.

## 4.6.3.3 PSF 08

**Tab. 52 Einwaagen**

Phase	SiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>	SiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
Eduktgemisch	202	202	195	33,72	33,72	32,55

**Beobachtung:** Es haben sich Niederschläge in mehreren Bereichen gebildet, die sich farblich voneinander unterscheiden. Während ganz oben im Schliffhahn gut ausgebildete, prismatische Iodkristalle zu finden sind, haben sich an den Raschigringen in verschiedenen Höhen gelbe, rote, pinke und weiß-graue Niederschläge gebildet. Nach dem Übergießen der Raschigringe mit Schwefelsäure verschwindet die jeweilige Farbe und es bleibt nach dem Filtrieren ein hellgelbes bis braunes Filtrat übrig.

**ICP-OES-Analyse:****Tab. 53 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	7,83	0,00	0,16	99,4	0,0	0,6
2	30,68	0,00	0,00	100,0	0,0	0,0
3	41,18	18,23	0,26	73,8	26,0	0,1
4	7,77	36,42	0,00	21,2	78,8	0,0

**Schlussfolgerungen:**

In diesem Experiment zeigte sich, wie gut sich Siliciumiodid und Aluminiumiodid voneinander trennen lassen und wie gut beide von Eiseniodid zu separieren sind. Während Eiseniodid in keiner der Phasen in nennenswerten Anteilen zu finden ist, bestehen die oberen beiden Phasen fast nur aus Siliciumtetraiodid. In Phase 3 steigt der Anteil von Aluminiumiodid auf 26 %, während es in Phase 4 den Hauptanteil mit fast 80 % bildet. Allerdings wird Aluminiumiodid nicht in reiner Form erhalten.

## 4.6.3.4 PSF 09

**Tab. 54 Einwaagen**

Phase	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
<b>Eduktgemisch</b>	201	212	213	32,11	33,87	34,03

**Beobachtung:**

Es haben sich Niederschläge in zwei Bereichen gebildet, wovon einer in der Mitte des Kolbens und einer in der oberen Schicht der Raschigringe zu finden ist. Der mittlere Bereich ist leicht rot gefärbt, während der obere Bereich eine gelbliche Farbe aufweist. Im Sumpf befindet sich noch ein rotbraunes Pulver, das nicht sublimiertes Eisen(II)-iodid ist.

**ICP-OES-Analyse:****Tab. 55 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
<b>1</b>	0,89	0,00	0,00	100,0	0,0	0,0
<b>2</b>	80,30	25,40	0,00	70,8	29,2	0,0

**Schlussfolgerung:**

Die erste Phase besteht nur aus wenig Masse, die aber zu 100 % Titantetraiodid ist. Die zweite, massereichere Phase ist ein Gemisch aus 70 % Titantetraiodid und 30 % Aluminiumiodid. In diesem Versuch gibt es abermals keine reine Phase aus Aluminiumtriiodid.

## 4.6.3.5 PSF 10

**Tab. 56 Einwaagen**

Phase	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
<b>Eduktgemisch</b>	200	207	207	32,57	33,71	33,71

**Beobachtung:**

Nach dem Erwärmen im Rohrfen wird deutlich, dass sich Niederschläge in drei Bereichen gebildet haben. Diese wurde in der Handschuhbox voneinander getrennt. Die Lösungen der Phasen in verd. Schwefelsäure zeigten jeweils gelbe bis gelbbraune Färbungen.

**ICP-OES-Analyse:****Tab. 57 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	AlI <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	1,7	0,6	0,6	63,1	26,6	10,3
2	88,0	25,0	1,6	72,5	26,8	0,6
3	10,0	24,0	10,0	21,7	67,9	10,4

**Schlussfolgerungen:**

In diesem Versuch bestehen alle drei Phasen aus einem Gemisch der drei eingesetzten Iodide, wobei der Gehalt an Eiseniodid in der zweiten Phase sehr gering ist. Der Gehalt an Eiseniodid von jeweils 10 % in der ersten und dritten Phase kann nur damit erklärt werden, dass beim Befüllen des Langkolbens Substanz an der Kolbenwand haften geblieben ist.

## 4.6.3.6 PSF 11

**Tab. 58 Einwaagen**

Phase	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
Eduktgemisch	204	193	615	35,45	33,17	31,38

**Beobachtung:**

Während der Sublimation haben sich im Kolben mehrere Bereiche mit Niederschlägen gebildet. Etwa in der Mitte ist ein rötlicher Bereich zu erkennen, darüber ein Bereich mit dunkel-braunen bis schwarzen Kristallen und im oberen Bereich der Raschigringe ein Bereich mit gelbbraunem Niederschlag. Nach dem Übergießen der Raschigringe bildet sich allerdings jeweils eine gelbbraune Lösung.



Abb. 66 Raschigringe mit farbigen Niederschlägen nach der Sublimation (Foto: Lisa Lehnecke)

### ICP-OES-Analyse:

Tab. 59 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	1,2	3,6	0,3	16,5	81,3	2,2
2	170,0	26,0	0,6	79,8	20,1	0,1
3	3,7	1,5	0,5	57,6	38,4	4,0

### Schlussfolgerungen:

In diesem Versuch wurden drei Phasen voneinander getrennt. In allen war ein sehr geringer Gehalt an Eiseniodid zu finden. Der Hauptteil besteht aber wieder aus einem Gemisch aus Titan-tetraiodid und Siliciumiodid mit Verhältnissen zwischen 2 : 8 und 8 : 2. Eine reine Phase konnte nicht gewonnen werden.

#### 4.6.3.7 PSF 12

Tab. 60 Einwaagen

Phase	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	Einwaage in mg			Massenanteil in %		
Eduktgemisch	200	204	203	32,95	33,61	33,44

**Beobachtung:**

Während der Sublimation sind neben dem schwarz-braunen Material im Sumpf zwei Bereiche mit Niederschlägen an den Raschigringen zu erkennen. Oben haben sich farblose Kristalle gebildet, während im mittleren Bereich ein schwarz-brauner Belag an den Raschigringen zu erkennen ist.

**ICP-OES-Analyse:****Tab. 61 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse**

Phase	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	TiI <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>	FeI <sub>2</sub>
	mg/L			%		
1	1,5	11,0	0,5	7,6	91,2	1,3
2	160,0	31,0	0,5	75,8	24,1	0,1
3	5,1	1,9	0,5	60,4	37,0	2,7

**Schlussfolgerungen:**

Während die erste Phase hauptsächlich aus Siliciumtetraiodid besteht, bestehen Phase 2 und 3 mehrheitlich aus Titanetetraiodid. In allen drei Phasen ist Eiseniodid in sehr geringen Anteilen vorhanden. Eine reine Phase konnte nicht gewonnen werden.

## 5 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

### 5.1 Reduktionsexperimente

#### 5.1.1 Titanhaltige Edukte mit Graphit

**Tab. 62 Auftreten von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in Versuchsreihen mit  $\text{TiO}_2 + \text{C}$**

	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C
$\text{TiO}_2 + \text{G}$								
rm- $\text{TiO}_2 + \text{G}$								
n- $\text{TiO}_2 + \text{G}$								
$\text{FeTiO}_3 + \text{G}$								

Der Vergleich der einzelnen titanhaltigen Edukte in der Reduktion mit Graphit bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass sowohl bei reaktiv-gemahlenem  $\text{TiO}_2$  als auch bei Ilmenit ab 1150 °C  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  erhalten werden kann. Herkömmliches und nanoskaliges Anataspulver zeigen diese Phase dagegen erst bei 1300 °C. Die erhöhte Reaktivität von reaktiv-gemahlenem Anatas ergibt sich möglicherweise aus der durch den hohen Energieeintrag beim Mahlen gestörten Struktur. Die kristalline Struktur von Ilmenit wird während der Reduktion mit Graphit ebenfalls zerstört und es entsteht Eisen. Das übrige, wenig kristalline Titandioxid reagiert möglicherweise deshalb bei niedrigerer Temperatur mit Graphit weiter zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Eine Temperatur von 1150 °C entspricht allerdings nicht der Zielsetzung,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  bei weniger als 1000 °C zu erhalten.

#### 5.1.2 Titanhaltige-Edukte mit Thermolysekohlenstoff

**Tab. 63 Auftreten von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in Versuchsreihen mit  $\text{TiO}_2 + \text{TC}$**

	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C
$\text{TiO}_2 + \text{TC}$								
rm- $\text{TiO}_2 + \text{TC}$								
n- $\text{TiO}_2 + \text{TC}$								
$\text{FeTiO}_3 + \text{TC}$								
rm- $\text{FeTiO}_3 + \text{HK}$								

Der Vergleich der einzelnen titanhaltigen Edukte in der Reduktion mit Thermolysekohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass eine kleine Korngröße die Reduktion begünstigt. Insbesondere bei nanoskaligem Titandioxid zeigt sich eine im Vergleich zu normalem Anataspulver deutlich abgesenkte Temperatur, bei der die Reduktion zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  stattfindet. Die Reaktion von synthetischem Ilmenit mit Thermolysekohlenstoff liefert bis 1200 °C keine teilreduzierten



Titanoxide, während Ilmenit in der Reaktion mit Graphit ähnlich gute Ergebnisse lieferte wie reaktiv-gemahlenes Titandioxid. Es fällt auch auf, dass in dieser Versuchsreihe nanoskaliges Anataspulver bessere Ergebnisse zeigt als in der Reaktion mit Graphit. Das beste Ergebnis aller Reduktionsversuche zeigte ein Gemisch aus Ilmenit und Holzkohle, dass zusammen reaktiv vermahlen wurde. Schon bei 950 °C bildete sich  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

### 5.1.3 Titandioxid mit Wasserstoff

Die Verwendung eines Argon-Wasserstoff-Gasgemisches mit 10 Vol.-% Wasserstoff führte im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 °C nur zu einem geringen Reduktionsgrad. Dies ist sicherlich auf die starke Verdünnung des Reduktionsmittels Wasserstoff mit dem Trägergas Argon zu begründen. Eine höher konzentrierte oder sogar reine Wasserstoffatmosphäre würde sehr wahrscheinlich zu weit höheren Reduktionsgraden führen. Der apparative Aufbau im Labor ließ es aus Sicherheitsgründen nicht zu, mit höheren Wasserstoffkonzentrationen als 10 Vol.-% zu arbeiten. Eine Undichtigkeit in der Nähe des heißen Ofens hätte ein Wasserstoff-Luft-Gemisch leicht entzünden können.

Es hat sich bei den Experimenten jedoch gezeigt, dass der Wasserstoff das vorliegende Titandioxid-Pulver nicht nur oberflächlich reduziert und dort für eine Farbänderung von weiß nach blaugrau bis schwarz sorgt. Nach der Reduktion erschien das komplette Pulver einheitlich gefärbt. Das lässt darauf schließen, dass der Wasserstoff in das aufgeschüttete Pulver problemlos hinein diffundiert.

## 5.2 Einfluss der Oberfläche

Die Messung der LANGMUIR-Isothermen für die drei verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Sorten zeigt, dass die aktiven Oberflächen von nano-Anatas und reaktiv gemahlenem Anatas mit 114,1 und 122,5  $\text{m}^2/\text{g}$  vergleichsweise hoch gegenüber den 9,4  $\text{m}^2/\text{g}$  von normalem Anatas sind. Augenscheinlich lässt sich ein direkter Bezug zur Reaktivität bei der Reduktion mit Thermolysekohlenstoff herstellen. Hier sinken die zur Reduktion von  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  nötigen Temperaturen von 1300 °C für normalen Anatas auf 1100 bzw. 1000 °C für reaktiv-gemahlenen Anatas und nano-Anatas.

Die Reduktionsexperimente mit Graphit sind diesbezüglich uneindeutig. Während reaktiv-gemahlener Anatas eine vergleichsweise niedrige Temperatur von 1150 °C zur Reduktion benötigt, liegen normaler und reaktiv-gemahlener Anatas mit 1300 °C gleichauf.

Die aktive Oberfläche scheint also nur einen direkten Einfluss zu haben, wenn Kohlenstoff z. B. durch die Thermolyse von Zucker direkt auf die Titandioxid-Partikel aufgebracht wird. Bei der Reaktion zwischen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit Graphit-Partikeln kommt es vielmehr auf die Zahl der Kontaktstellen zwischen den Partikeln an.

### 5.3 Carboiodierungsexperimente

#### 5.3.1 Reaktionen mit Titandioxid

Es wurden zwei Experimente mit Maximaltemperaturen von 900 und 950 °C durchgeführt. In beiden Fällen bildete sich Titantetraiodid am Kühlfinger und die röntgenographische Untersuchung der Kompresse zeigte teilreduzierte Titandioxid-Phasen. Die bei der Reaktion mit 900 °C gefundene Phase ist  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$  und damit weniger stark reduziert als  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  bei der Reaktion mit 950 °C. Dies ist von zwei Seiten her zu betrachten: einerseits scheint die nötige Temperatur zur Reduktion durch die Anwesenheit von Iod weiter herabgesetzt zu werden. In keinem der Reduktionsexperimente mit Titandioxid als Ausgangsmaterial konnten teilreduzierte Phasen bei 900 oder 950 °C beobachtet werden. Von der anderen Seite her zeigt die Anwesenheit von teilreduzierten Phasen, dass die Reaktion zwischen diesen und Iod nicht vollständig, sondern vermutlich nur oberflächlich verläuft. Die Diffusion von Iod in die Kompresse scheint durch die dichte Packung des Pulvers behindert zu werden. Ein Nachweis für die Bildung von Titantetraiodid konnte nur für PSP 61, also die Carboiodierung bei 950 °C erbracht werden (siehe Kap. 4.5.1.2, S. 93).

#### 5.3.2 Reaktionen mit Ilmenit

Es wurden zwei Experimente mit Maximaltemperaturen von 980 °C durchgeführt. In beiden Fällen bildeten sich sowohl ein rotbrauner Niederschlag am Kühlfinger, als auch weinrote Eisen(III)-iodid-Kristalle. Die ICP-Analyse der Reaktionsprodukte am Kühlfinger zeigte ein überraschendes Verhältnis zwischen Eisen und Titan. Während die Metalle im Edukt Ilmenit noch im Molverhältnis von  $\text{Fe} : \text{Ti} = 1 : 1$  vorliegen, lag das Molverhältnis in den Lösungen bei 60 : 1 bzw. 70 : 1. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass sich bei der Carboireduktion von Ilmenit elementares Eisen bildet, das sehr leicht mit Iod reagiert. Erst wenn sehr viel des Eisen(II) im Ilmenit reduziert wurde, wäre überhaupt eine Reduktion von Titan(IV) möglich geworden. Darüber hinaus finden während der Carboireduktion Veränderungen innerhalb der Ilmenitpartikel statt. Mit fortschreitender Dauer der Reduktion schrumpft das Ilmenit-Partikel und es bildet sich eine Schicht aus Reaktionsprodukten um das Partikel.<sup>[49]</sup> Diese Schicht besteht in erster Linie aus elementarem Eisen und Titandioxid sowie titanreicheren Eisentitanoxiden, z. B. Pseudobrookit. Lediglich Eisen kann in diesem Zustand mit Iod reagieren. Das Auftreten von  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  im Pulverdiffraktogramm der Kompresse nach der Carboiodierung lässt darauf schließen, dass die Reaktion lange genug geführt wurde, ein Großteil des Eisen(II) aus dem Ilmenit reduziert wurde und die Reduktion von Titan(IV) schon einsetzte. Der geringe Anteil an Titan in den Abscheidungen am Kühlfinger zeigt aber, dass bis zum Ende der Reaktion nur sehr wenig Titan mit Iod umgesetzt werden konnte. Dies kann sowohl an der Anwesenheit von elementarem Eisen liegen, dass schneller und leichter mit Iod reagiert, aber auch daran, dass Iod wie schon in den Versuchen mit Titandioxid als Edukt nur langsam in die Partikel diffundiert und dort reagiert.

### 5.3.3 Reaktionen mit Titancarbid

Es wurde ein Experiment mit Titancarbid bei einer Temperatur von 900 °C durchgeführt. Dass sich bei der Behandlung mit Iod Titanetraiodid bildet, wurde auf Grund der geringen Reaktivität von Titancarbid auch bei hohen Temperaturen nicht erwartet. Die Bildung eines rotbraunen bis schwarzen Niederschlages am Kühlfinger war ebenso überraschend wie der positive Nachweis von Titan mittels ICP-OES-Analyse der wässrigen Lösung des Niederschlages (vgl. Kap. 4.6, S. 99). In zukünftigen Versuchen könnte die Nutzung von Titancarbid als titanhaltiges Edukt weiter verfolgt werden.

### 5.3.4 Reaktionsmechanismus

Die im Vergleich zur reinen Reduktion beobachteten niedrigeren Temperaturen bei der Carboiodierung geben einen Hinweis auf eine Ein-Schritt-Reaktion. Die reine Reduktion ließ sich bei 950 °C beobachten und die Carboiodierung bei 900 °C. Die kombinierte Reaktion lief also bei etwas niedrigeren Temperaturen ab als die Reduktion allein. Bei der Carbochlorierung, beträgt die Differenz allerdings bis zu 700 °C, sodass die Reaktion zwischen Titandioxid, Chlor und Kohlenstoff schon ab 200 °C ablaufen kann. Es ist anhand der Beobachtungen und den Informationen aus der Literatur unklar, ob Carboiodierung und Carbochlorierung nach dem gleichen Mechanismus, z. B. über die Bildung eines Oberflächenkomplexes ablaufen. Da die Temperaturdifferenz zwischen Reduktion und der kombinierten Reaktion sehr gering ist, könnte es sich bei der Carboiodierung auch um einen Zwei-Schritt-Mechanismus aus Reduktion und Iodierung handeln. Zur genauen Aufklärung werden weitere Untersuchungen nötig sein (siehe Kap. 6.1.2, S. 122)

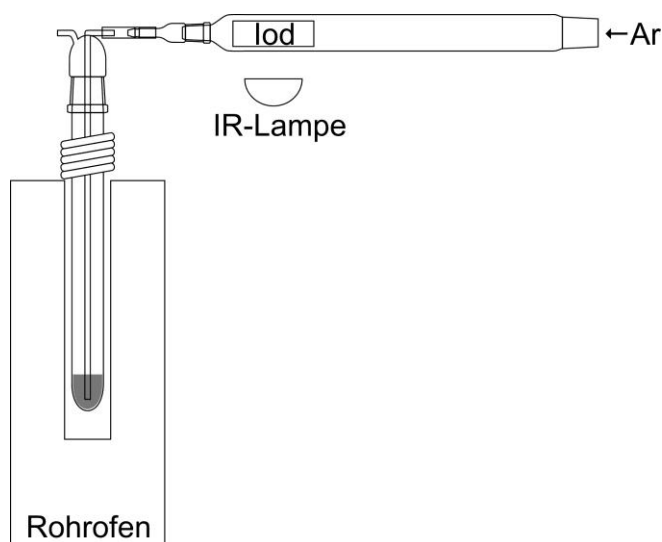
### 5.3.5 Entwicklung der Reaktionsapparatur

Eine Reaktionsapparatur zur Carboiodierung muss folgende Punkte erfüllen: Iod muss in die heiße Zone des Ofens gelangen, dabei aber in einem kalten Bereich der Apparatur vorgelegt werden, damit es nicht schon während des Aufheizvorganges verdampft. Weiterhin muss die Iodmenge, die in die Reaktionszone gelangt, reguliert werden können. Am sinnvollsten schien, Iod mit Argon in die Reaktionszone zu transportieren. Die Erwärmung des Halogens erfolgt über eine Infrarotlampe, die je nach Abstand zur Apparatur für etwa 80 – 100 °C Temperatur sorgt. In der Reaktionszone soll sich das Gemisch aus Titandioxid bzw. Ilmenit und Kohlenstoff befinden, das, wenn es in Pulverform eingesetzt wird, effektiv von einem Ar-I<sub>2</sub>-Gasstrom durchströmt werden soll. Die Abscheidung der Reaktionsprodukte soll in einem relativ kleinen Bereich des Ofens geschehen, damit sie ohne großen Aufwand aus der Apparatur geholt und später analysiert werden können.

Die erste Apparatur für Versuch PSP 42 (siehe Kap. 4.5.1.1, S. 91) bestand aus einem Quarz-Langkolben mit einem Gaseinleitrohr, ebenfalls aus Quarz. Das Gaseinleitrohr war mit dem Iod-Reservoir verbunden. Das durchgeleitete Argon trug das verdampfte Iod in die Reaktionszone. Das Gaseinleitrohr ragte bis fast auf den Boden des Langkolbens und steckte mit seinem Ende im Eduktgemisch aus Titandioxid und Kohlenstoff. Die Abscheidung der gasförmigen Produkte sollte im oberen Teil des Langkolbens erfolgen, der mit einer wassergekühlten Wendel umschlossen war

(Abb. 67). Die Apparatur sollte genau so groß sein, dass sie sich zur Gewinnung der sauerstoffempfindlichen Reaktionsprodukte in Inertgas-Atmosphäre in die Handschuhbox einschleusen lässt.

Die mit dieser Apparatur durchgeführte Reaktion war erfolglos und liefert keine der gewünschten Produkte. Die Menge an verdampftem Iod konnte zwar gut reguliert werden, allerdings bildeten sich im oberen, kalten Bereich schnell Iodkristalle, die das Einleitrohr zu verstopfen drohten. Das Eduktgemisch in der heißen Zone wurde durch den Gasstrom gut durchmischt. Negativ wirkte sich dabei allerdings die hohe Austragbarkeit der Kohlenstoffpartikeln aus. Einerseits soll das mit Iod beladene Schutzgas das Eduktgemisch zwar gut durchströmen, aber die Kohlenstoff und Titandioxidpartikeln dürfen den Kontakt zueinander nicht verlieren, um überhaupt reagieren zu können. Die Kühlwendel ließ sich leider nicht ganz bündig um den Quarzglas Kolben legen, sodass die Kühlung nicht effektiv genug war. Die Gewinnung der Reaktionsprodukte durch Abschaben mit einem Spatel in der Handschuhbox war erschwert. Weiterhin konnte nur wenig Substanz gewonnen werden.

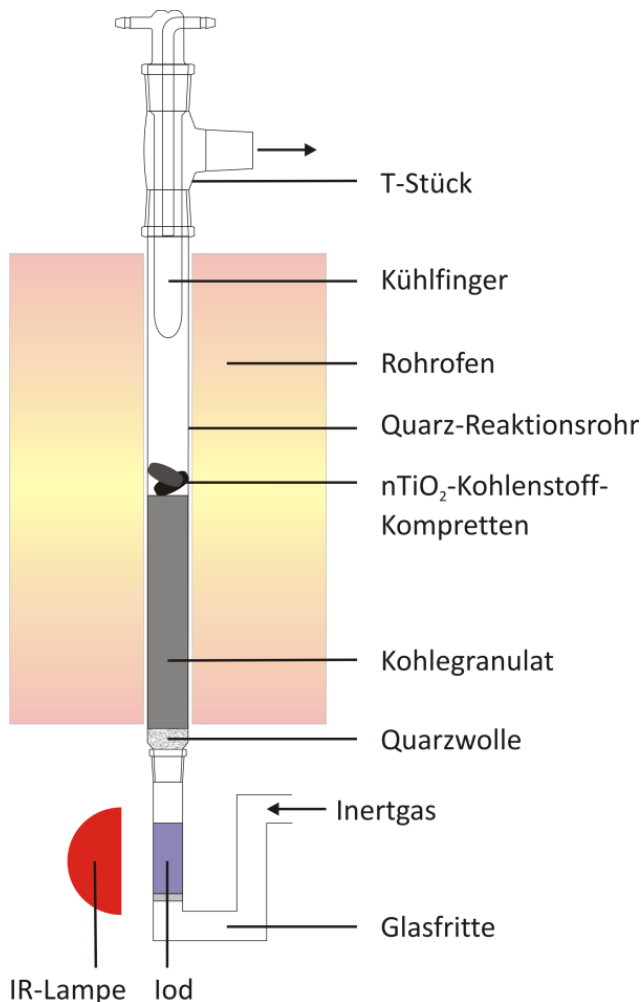


**Abb. 67 Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

Die für die weiteren Carboiodierungsexperimente (PSP 57 – 61) verwendete Apparatur wurde an vielen Stellen verbessert. Statt eines Langkolbens mit nur einer Öffnung wurde nun ein Quarzreaktionsrohr verwendet. Am unteren Schliff wurde eine Glasfritte angehängt, die als Iod-Reservoir diente. Wie in der vorigen Apparatur wurde die Glasfritte mit Argon durchströmt und durch eine Infrarotlampe erwärmt. Da die heiße Zone des Ofens sich etwa in der Mitte des Reaktionsrohres befand, wurde zur korrekten Positionierung der Edukt-Kompreten ein Kohlegranulat in das Rohr gefüllt. Dies hielt die Kompreten nicht nur an der richtigen Stelle, sondern sorgte auch für eine gut durchmischte und gut erhitzte Argon-Iod-Atmosphäre. Zur Abscheidung der gasförmigen Reaktionsprodukte kam in dieser Apparatur ein wassergekühlter Kühlfinger zum Einsatz (Abb. 68). Das Einbringen der Apparatur in die Handschuhbox zur Gewinnung der Reaktionsprodukte wurde nicht weiter verfolgt. Ursprünglich sollten die Produkte mittels Pulverdiffraktometrie untersucht werden. Jedoch sind hierfür nur kristalline Substanzen

geeignet. Durch die starke Abkühlung der Produkte am Kühlfinger und die damit verbundene sehr kurze Kristallisationszeit bilden sich jedoch nur amorphe bzw. sehr schlecht kristallisierte Stoffe, die entsprechend schlechte Pulverdiffraktogramme liefern. Zur Analyse wurden die Abscheidungen des Kühlfingers in Schwefelsäure gelöst und mittels ICP-OES analysiert.

Mit dieser Apparatur ließen sich die beschriebenen Experimente erfolgreich durchführen. Sie kann dennoch weiter verbessert werden. In der Apparatur konnte nur mit Edukt-Kompreten, nicht aber mit dem ungepressten pulverigen Gemisch gearbeitet werden. Letzteres wäre schon durch leichte Erschütterungen durch das Kohlegranulat immer weiter nach unten geriebelt und hätte zur anschließenden Analyse nur schwer zurückgewonnen werden können. Hier eignen sich Kompreten besser, denn sie können einfach mit dem Spatel aus dem Reaktionsrohr herausgeholt. Allerdings, wie schon in der Diskussion der Experimente erwähnt, haben Kompreten den Nachteil, dass das Iod nur schlecht hinein diffundieren kann und wahrscheinlich nur eine oberflächliche Reaktion stattfindet. Die Verwendung von Pulver wäre in einer horizontal ausgerichteten Apparatur möglich, die jedoch eine effektive Durchströmung verhindert.



**Abb. 68 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

## 5.4 Sublimationsexperimente

Tab. 64 Tripelpunktwertepaare für verschiedene Iodide und Iod berechnet mit FactSage™

Substanz	$T_T$ (°C)	$p_T$ (mbar)
$I_2$	114	126
$SiI_4$	121	0,00495
$TiI_4$	155	3,12093
$AlI_3$	192	0,62271
$MnI_2$	(701)	–
$FeI_2$	582	1,56417
$CaI_2$	778	0,01564
$MgI_2$	634	7,83941

### 5.4.1 $TiI_4$ , $SiI_4$ und $AlI_3$ mit und ohne $FeI_2$

Die Sublimationsversuche der Iodide von Aluminium, Silicium und Titan und elementarem Iod, das als Verunreinigung in den Iodiden zu finden war, zeigten, ob sich die Iodide prinzipiell voneinander trennen lassen. Anhand der Tripelpunktwerte wurde erwartet, dass die Iodide mit niedrigerer Tripelpunkttemperatur sich am weitesten oben im Langkolben niederschlagen. So bildeten sich ganz oben im Schliffhahn immer Iodkristalle. An den Raschigringen bildeten sich Niederschläge in zwei bis vier gut voneinander getrennten Bereichen.

#### 5.4.1.1 Siliciumiodid

Siliciumiodid hat von allen Iodiden mit 121 °C die niedrigste Tripelpunkttemperatur. Es wurde erwartet, dass es in der obersten Phase im Langkolben zu finden ist. Dies war in den sieben Experimenten, in denen es eingesetzt wurde auch der Fall. Der Anteil an Silicium in den Phasen schwankte zwischen 70,2 % (PSF 11) und 100 % (PSF 07), war also durchgehend hoch bis sehr hoch. In sechs Experimenten befand sich auch Titan(IV)-iodid in der Ausgangsmischung, das in den analysierten Phasen den Hauptteil der Nebenbestandteile ausmachte. Die Trennung von  $SiI_4$  und  $TiI_4$  gelingt also nur mäßig. Es werden zwar keine reinen, aber stark mit  $SiI_4$  angereicherte Phasen erhalten. In PSF 08 bildete  $SiI_4$  zusammen mit  $AlI_3$  und  $FeI_2$  das Ausgangsgemisch. Der Anteil an Aluminium in den obersten zwei von vier isolierten Phasen ist sehr gering, sodass die Separation von  $SiI_4$  aus dem Gemisch als sehr gut eingeschätzt wird.

Silicium konnte auch immer in den unteren Phasen in Anteilen von mindestens 10 %  $SiI_4$  gefunden werden. Ein geringer Anteil an Siliciumiodid in den unteren Phasen könnte dadurch erklärt werden, dass beim Sortieren der Raschigringe des Stoffes in tiefere Bereiche gelangt ist. Allerdings sind die Anteile relativ hoch. Es ist demnach festzustellen, dass die Separation von  $SiI_4$  nicht quantitativ verläuft.

#### 5.4.1.2 Titan(IV)-iodid

$\text{TiI}_4$  liegt mit einer Tripelpunkttemperatur von  $155\text{ }^\circ\text{C}$  genau zwischen  $\text{SiI}_4$  und  $\text{AlI}_3$ . Sofern Siliciumiodid auch eingesetzt wurde, wurde der Hauptteil an  $\text{TiI}_4$  in der zweiten Phase erwartet. In den Experimenten, in denen es zusammen mit  $\text{AlI}_3$  und  $\text{FeI}_2$  eingesetzt wurde, wurde es in der ersten Phase erwartet. Es zeigte sich in den Experimenten, dass Titan(IV)iodid durch Sublimation nicht als reine Phase erhalten werden konnte. Es war in allen Fällen stark mit Siliciumiodid einerseits oder Aluminiumiodid andererseits verunreinigt. Die Gehalte lagen zwischen 10 % und 86 %. In Versuch PSF 09 wurde  $\text{TiI}_4$  zusammen mit  $\text{AlI}_3$  und  $\text{FeI}_2$  eingesetzt. Es konnten hier zwei Phasen ausgemacht werden, von denen die erste zu 100 % aus  $\text{TiI}_4$  bestand, aber nur aus sehr wenig Substanz bestand. In der zweiten Phase war Titan neben Aluminium immer noch mit 76 % enthalten.

#### 5.4.1.3 Aluminiumiodid

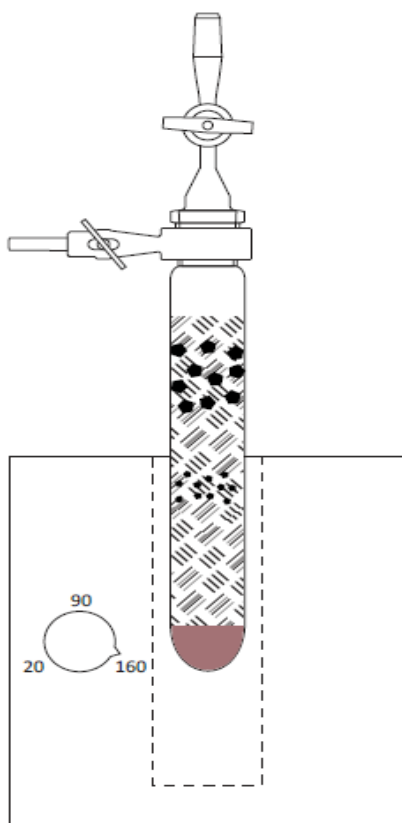
Aluminiumiodid wurde auf Grund seiner Tripelpunkttemperatur von  $192\text{ }^\circ\text{C}$  nicht in der obersten Phase vermutet, da es immer zusammen mit  $\text{TiI}_4$  und  $\text{SiI}_4$  eingesetzt wurde, die jeweils eine niedrigere Tripelpunkttemperatur aufweisen. In den Experimenten konnte keine reine Aluminiumiodid-Phase gefunden werden. Die ICP-Analyse der Phasen, in denen Al in großer Menge gefunden wurde, ergab Gehalte zwischen 19 und 82 %.

#### 5.4.1.4 Eisen(II)-iodid

Bei einigen Versuchen wurde Eisen(II)-iodid eingesetzt. Es sollte festgestellt werden, ob es mit in den kalten Bereich der Langkolben getragen wird. In der Regel wurden nur sehr geringe Anteil an Eisen gefunden, was daher kommen könnte, dass beim Befüllen des Langkolbens etwas an der Kolbenwand haften geblieben ist. In PSF 11 waren die Gehalte an Eisen in der ersten und dritten Phase mit 20 % recht hoch, allerdings waren die Konzentrationen dabei sehr gering. Es wird also nicht davon ausgegangen, dass bei einer Sublimationstemperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  Eisen(II)-iodid in messbaren Anteilen mitgeschleppt wurde. Die durchgeführten Versuche gaben bislang keinen Hinweis auf Transportreaktionen von Eiseniodid unter Beteiligung der anderen eingesetzten Iodide (siehe Kap. 4.6.3.2, S. 106)

### 5.4.2 Entwicklung der Reaktionsapparatur

Ein Augenmerk der verwendeten Apparatur war, dass sie sowohl in einen zur Verfügung stehenden Rohrofen passt, als auch in die kleine Schleuse der Handschuhbox. Die Auslegung der Apparatur für eine Vakuumsublimation hatte praktische Gründe. Als Reaktionsgefäß konnte so ein Langkolben gewählt werden, dessen unteres Ende das zu sublimierende Gemisch enthält, über das Füllkörper geschichtet wurden, die eine große Oberfläche zur Resublimation bieten (Abb. 69). In einer ebenfalls denkbaren Durchflussapparatur hätte das zu sublimierende Gemisch durch Füllkörper in der heißen Zone des Ofens platziert werden müssen. Die Verdünnung mit Trägergas hätte darüber hinaus die Bildung von Resublimationsprodukten behindert.



**Abb. 69 Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur**

### 5.4.3 Fehlerbetrachtung

Die schlechte Trennung der Iodide der kalten und gemischten Gruppe lässt sich auch darauf zurückführen, dass auf Grund der Kürze des Langkolbens und des kleinen Ofens der Temperaturgradient zu groß war, um gut getrennte Niederschläge zu erhalten. Insbesondere auf Höhe des Ofenausgangs ist ein besonders starker Temperaturabfall zu verzeichnen. Es wird erwartet, dass sich bei einem längeren Kolben und einem kleineren Temperaturgradienten die Trennung der Iodide verbessert.



## 6 Ausblick

---

### 6.1 Grundlagen der Carboreduktion und Carboiodierung von titanhaltigen Ausgangstoffen

#### 6.1.1 Carboreduktion

##### 6.1.1.1 Thermochemische Modellierung und Kinetik der Reaktion

Zum tieferen Verständnis der Carboreduktion würde eine intensive Untersuchung des System Ti-O-C aus metallurgischer Sicht beitragen. Die literaturbekannten Phasendiagramme sind unvollständig und lassen nur ungenaue Modellrechnungen zu. Es stellte sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit als problematisch heraus, dass sich die Modellrechnungen und Laborexperimente auf Grund unterschiedlicher Ausgangsbedingungen eigentlich nicht miteinander vergleichen lassen. Die größte Abweichung ist, dass die Modellrechnungen von einem stationären und geschlossenen System ausgehen, die Laborexperimente aber in einem offenen und nicht-stationären System durchgeführt wurden. Um Modellrechnung und Laborexperimente in besseren Einklang zu bringen, wäre die Anschaffung einer Apparatur aus Gasmischer, Rohrofen und Gasanalysegerät notwendig. Während im Rohrofen die eigentliche Carboreduktion zwischen Titandioxid und Kohlenstoff stattfindet, bietet der Gasmischer die Möglichkeit, für eine definierte Zusammensetzung der Atmosphäre aus CO/CO<sub>2</sub> und Ar im Reaktionsrohr zu sorgen. Mit Hilfe des Gasanalyseystems kann dann das ausströmende Gas untersucht werden. Es könnte daran erkannt werden, ob die Atmosphäre sauerstofffrei ist, wie hoch die Gehalte an CO/CO<sub>2</sub> am Ausgang sind und daran wiederum, ob sich das System im Gleichgewicht befindet. Die Lage des Gleichgewichtes ließe sich durch das Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> und die Wahl der Temperatur verändern.

Mit Hilfe des Gasanalyseystems, das O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> analysieren können sollte, ließen sich darüber hinaus Aussagen über den Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit verschiedenster Parameter wie zum Beispiel die Kohlenstoffform, das titanhaltige Edukt oder die Korngröße treffen.

##### 6.1.1.2 Korngrößenabhängigkeit und Reaktivmahlung

In den durchgeführten Experimenten hat sich gezeigt, dass die nötigen Temperaturen zur Reduktion von TiO<sub>2</sub> zu Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> bzw. Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei den reaktiv-gemahlenen Edukten sowie denen mit kleinerer Korngröße bedeutend tiefer liegen als bei hochgeglühtem Anatas oder unbehandeltem Ilmenit.

Es ist denkbar, mit einer geeigneten Laborkugelmühle Edukte auf verschiedene Korngrößen bis in den Nanometerbereich zu mahlen, bzw. Eduktgemische einer Reaktivmahlung zu unterziehen und den Einfluss der Mahlung auf das Reaktionsverhalten näher zu untersuchen. Bisher wurde die Erhöhung der Reaktivität durch die Reaktivmahlung nur durch Veränderungen in Pulverdiffraktogrammen beurteilt. Hier zeigen sich im Vergleich verbreiterte und weniger

intensive Reflexe als bei ungemahlenen Edukten. Allerdings wurde weder die Vergrößerung der Oberfläche, zum Beispiel durch Aufnahme von Sorptions-Isothermen, noch irgendeine andere Analysemethode zur Beurteilung und Quantifizierung herangezogen. Ein mögliches Arbeitsprogramm zur Beurteilung der Reaktivmahlung könnte folgende Untersuchungen umfassen:

a) Röntgenpulverdiffraktometrie

Anhand diffraktometrischer Untersuchungen kann ein Vorher-Nachher-Vergleich der kristallinen Eigenschaften eines Edukts oder Eduktgemisches gezogen werden. Es lässt sich unter Zuhilfenahme geeigneter Standards zum einen der Grad der Amorphizität berechnen. Zum anderen lassen sich aus der DEBYE-SCHERRER-Gleichung Kristallitgrößen zuverlässig berechnen, solange diese im Bereich zwischen etwa 10 und 100 nm liegen.

b) Aufnahme von Sorptions-Isothermen zur Bestimmung der aktiven Oberfläche

Mit entsprechenden Analysegeräten lässt sich die aktive Oberfläche der gemahlenen oder ungemahlenen Edukte durch Physisorption oder Chemisorption bestimmen.

c) Quecksilberdruckporosimetrie

Um die Edukte und Eduktgemische auf Poren und Porengrößen hin zu untersuchen, eignet sich neben der Aufnahme von Physisorptionsisothermen zum Beispiel die Quecksilberdruckporosimetrie.

d) Differentialkalorimetrie

Als weitere Methode zur Beurteilung der Mahlwirkung kann auch die Differentialkalorimetrie dienen. Sind durch Reaktivmahlung viele Fehlstellen und Störungen im Kristallaufbau eingebracht worden oder ist das verwendete Edukt amorph, so lässt sich die Rekristallisation bei höheren Temperaturen anhand freiwerdender Kristallisationsenergie messen und quantifizieren.

### 6.1.2 Iodierung und Carboiodierung

Der genaue Mechanismus der Carboiodierung muss noch näher untersucht werden. Es muss die Frage geklärt werden, ob es sich wirklich um eine Ein-Schritt-Reaktion, bei der gleichzeitig desoxidiert und iodiert wird, oder ob es sich doch um eine Zwei-Schritt-Reaktion aus Reduktion und Iodierung handelt. Auch zum Mechanismus der Carbochlorierung, die eine Ein-Schritt-Reaktion ist, gibt es mehrere Annahmen. So sind zum Beispiel die Bildung eines Oberflächenkomplexes oder die Bildung von Phosgen als reaktive Zwischenstufe zu nennen. Während die Theorie mit dem Oberflächenkomplex auch für Iod möglich scheint, ist die Bildung von Carbonyldiiodid auf Grund thermodynamischer Eigenschaften bei den gewählten Reaktionstemperaturen praktisch ausgeschlossen.

In zukünftigen Untersuchungen muss das Verhalten von Iod im Zusammenspiel mit Titandioxid und Kohlenstoff untersucht werden. Die nähere Betrachtung der Diffusion von Iod durch Poren und Festkörper kann Anhaltspunkte liefern. Ebenso ist es interessant zu erfahren, wie gut Iod von Kohlenstoff bei höheren Temperaturen adsorbiert werden kann oder wie ein Oberflächenkomplex von Titandioxid, Iod und Kohlenstoff aussehen könnte.

### 6.1.3 Sublimation

Um die Sublimation als Trennverfahren für die Aufarbeitung von Iodidgemischen weiterzuentwickeln, müssen eine Reihe weiterer Untersuchungen vorgenommen werden. Einerseits kann an diesem System das Sublimationsverhalten der angedachten Verbindungen im Allgemeinen weiter untersucht werden. Dazu zählen auch die Untersuchung sich ausbildender eutektischer Gemische in Bezug auf die Sublimation, die Bildung neuer Verbindungen oder das Auftreten von Transportphänomenen. Andererseits muss die Apparatur für eine verbesserte, effektivere und schnellere Trennung weiterentwickelt werden. Ein Hauptpunkt ist die Verkleinerung des Temperaturgradienten durch die Nutzung eines längeren Rohres oder eines kleinen Mehrzonenofens. Auch für die Sublimation lohnen sich eine thermochemische Modellierung und der Aufbau einer virtuellen Modellapparatur.

### 6.1.4 Reaktionsapparaturen

Die zuletzt benutzte Reaktionsapparatur für die gesamte Carboiodierung muss für größere Reaktionsansätze und im Hinblick eine zukünftige Pilotanlage ebenfalls weiterentwickelt werden. Sofern sich die Sublimation als Trennverfahren für diese Art Reaktion bewährt, kann die Carboiodierungsapparatur so angepasst werden, dass sich die Sublimation gleichzeitig durchführen lässt. Die Reaktionsprodukte müssten dann nicht mehr am Kühlfinger abgeschieden werden, sondern könnten direkt in verschiedenen Zonen des Reaktionsrohres resublimieren. Auch für die gesamte Reaktionsapparatur könnten sich eine thermodynamische und kinetische Modellierung und eine Planung am Computer lohnen.

## 6.2 Zukunft des angedachten Herstellungsweges

### 6.2.1 Carboiodierung

Ob die Carboiodierung als Herstellungsmethode für Titan geeignet ist, wird sich durch weitere und intensivere Forschung in den kommenden Jahren herausstellen. Durch die vorliegende Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Verfahren, titanhaltige Edukte in einem Gemisch mit Kohlenstoff in iodhaltiger Atmosphäre umzusetzen grundsätzlich zum gewünschten Produkt Titanetraiodid führt. Die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wird davon abhängen, wie viele Nebenprodukte bei der Reaktion entstehen und aufgearbeitet oder recycelt werden müssen. Weiterhin muss Iod zwingend und in einem hohen Grad im Kreislauf geführt werden (vgl. Kap 2.7.1, S. 25).

Bei den Laborversuchen ist außerdem deutlich geworden, wie langsam die Reduktion von Titan mit Kohlenstoff und auch die Carboiodierung ablaufen. Die meisten Experimente wurden über 3 h Stunden bei Maximaltemperatur ausgeführt und oft war die Reduktion nicht vollständig. Bei den Carboiodierungsversuchen zeigte sich außerdem, dass die Umsetzung mit Iod nicht vollständig verläuft und in den Kompressen reduzierte Phasen wie  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  und  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  zu finden sind, die sich eigentlich hätten umsetzen sollen. Durch Anpassungen der Apparatur könnten die Reaktionsgeschwindigkeit sicher noch erhöht und die Umsätze gesteigert werden.

### 6.2.2 Reduktion mit Wasserstoff

Zur Kreislaufführung von Iod würde die anschließende Reduktion des Titan(IV)-iodids mit Wasserstoff nötig. Das entstehende HI lässt sich bei hohen Temperaturen in die Elemente zersetzen. Zur Reduktion mit Wasserstoff wurde im Arbeitskreis Adam ebenfalls eine Dissertation angefertigt.<sup>[79]</sup>

### 6.2.3 Behandlung möglicher Nebenprodukte

Verunreinigungen in den titanhaltigen Ausgangsstoffen, die nicht mit Kohlenstoff und Iod reagieren, bleiben als Abfallprodukt nach der Carboiodierung übrig. Stoffe, die unter den gewählten Bedingungen zu Iodiden reagieren, könnten durch Sublimation, Pseudosublimation oder Destillation voneinander getrennt werden. Die Sublimation als thermisches Trennverfahren findet bislang keine breite Anwendung. Die apparativen Ansprüche wirken auf den ersten Blick gering, da eine Laborapparatur zur Sublimation relativ einfach aufgebaut ist. Zum Erreichen der nötigen Partialdrücke von unter  $10^{-2}$  mbar für z. B.  $\text{SiI}_4$  oder  $\text{CaI}_2$  ist jedoch ein sehr gutes Vakuum nötig oder die Verdünnung mit Inertgas nötig. Kann dies im industriellen Maßstab durch entsprechende Anpassungen der Sublimationsanlage verwirklicht werden, erscheint die Sublimation als Verfahren zur Trennung von Iodidgemischen für einen industriellen Prozess gut geeignet zu sein.

## 7 Zusammenfassung

---

In der vorliegenden Arbeit wurden die grundlegenden Reaktionen eines Carboiodierungsprozesses und die fraktionierte Sublimation von Iodiden untersucht. Eine eingehende Literaturrecherche schuf die wissenschaftliche Ausgangsbasis für das Vorhaben und gab wichtige Hinweise auf die Reaktionsbedingungen und die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Edukte. Zunächst wurde mit Reduktionsversuchen nach den optimalen Reaktionspartnern aus titanhaltigem Edukt und Kohlenstoffform gesucht. Dabei sollte bei möglichst niedriger Maximaltemperatur  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  als Produkt entstehen. Es zeigte sich, dass ein Gemisch aus reaktiv-gemahlenem Ilmenit und Holzkohle, das in einer Schwingmühle homogenisiert wurde, das beste Verhalten zeigte. Während bei den meisten Versuchen die Reduktion zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  erst bei über 1100 °C gelang, war es bei dem genannten Gemisch schon bei 950 °C möglich (vgl. Kap. 4.3.10, S. 80 und Kap. 5.1.2, S. 112). In späteren Versuchen wurde dann gleichzeitig zur Reduktion Iod mit in den Reaktionsraum gegeben. Es zeigte sich, dass bei Anwesenheit von Iod schon ab 900 °C Reduktionsprodukte auftreten und Titan-tetraiodid gewonnen werden kann. Das beste Ergebnis konnte mit einem nano-Anatas-Thermolysekohlenstoff-Gemisch erzielt werden. Versuche mit Ilmenit zeigten etwas schlechtere Ergebnisse. Zwar fanden sich nach der Reaktion in der Kompresse Phasen von teilreduzierten Titanoxiden, jedoch so gut wie kein Titan-tetraiodid als Sublimat am Kühlfinger (vgl. Kap. 4.5, S. 91 und Kap. 5.3, S. 114). Überraschend war, dass auch Titancarbid bei 950 °C mit Iod reagiert und Titan-tetraiodid bildet.

Die Versuche zur fraktionierten Sublimation zeigten, dass sich ein Gemisch aus Iodiden, wie sie bei der Carboiodierung von unreinem Ilmenit auftreten können, zumindest grob auftrennen lässt. Die auftretenden Iodide können nach ihren Schmelzpunkten in zwei Gruppen eingeteilt werden. Einerseits lassen sich  $\text{I}_2$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{SiI}_4$  und  $\text{AlI}_3$  gruppieren, da ihre Schmelzpunkte zwischen 100 und 200 °C liegen. Andererseits haben die Iodide  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{MgI}_2$  und  $\text{MnI}_2$  Schmelzpunkte zwischen 500 und 700 °C. Bei den Versuchen zeigte sich, dass sich die niedrig-sublimierenden Iodide gut von den hoch-sublimierenden Iodiden abtrennen lassen, da letztere bei der gewählten Temperatur von 200 °C keinen Dampfdruck aufweisen. Weiterhin zeigen auch die niedrig-sublimierenden Iodide untereinander eine grundsätzliche Trennbarkeit. Zwar konnten in den Versuchen nur selten reine Phasen nach der Sublimation gefunden werden. Jedoch waren die jeweiligen Sublimate aus unterschiedlichen Bereichen oft stark mit einem der gewählten Iodide angereichert. Die Optimierung der Reaktionsapparatur wird hier sicher zu einer höheren Trennwirkung führen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Carboiodierung als neuer Syntheseweg für Titan-tetraiodid im Labormaßstab geeignet ist. Es müssen weitere Untersuchungen und eine Ansatzvergrößerung folgen, um die Eignung als industrielles Verfahren belegen zu können. Die Sublimation als Trennverfahren für Iodidgemische hat sich als prinzipiell möglich gezeigt, jedoch verläuft der Prozess sehr langsam und die Trennwirkung war bislang noch nicht gut.

## 8 Quellennachweis

---

### 8.1 Literaturquellen

- [1] H. Sibus, V. Güther, O. Roidl, F. Habashi, H. U. Wolf in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [2] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Tafel IV Nebengruppenelemente*, S. 2148, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [3] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie. 4 Die Elemente der Hauptgruppen, Tabelle 4.1 Häufigkeiten der Elemente in der Erdkruste*, S. 379, **2011**, Walter de Gruyter, Berlin.
- [4] "Anatase", zu finden unter <http://www.mindat.org/min-213.html>, **2013**. (abgerufen am 08. Januar 2013)
- [5] "Ilmenite", zu finden unter <http://www.mindat.org/min-2013.html>, **2013**. (abgerufen am 08. Januar 2013)
- [6] "Rutile", zu finden unter <http://www.mindat.org/min-3486.html>, **2013**. (abgerufen am 08. Januar 2013)
- [7] M. Peters, C. Leyens, *Titan und Titanlegierungen. Vom Rohstoff bis zum Halbfertigfabrikat*, S. 245, **2002**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [8] *Titanium Facts*, Broomfield, Colorado, USA, **2007**.
- [9] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. XXV.1 Das Titan*, S. 1527, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [10] S. Andersson, A. Magneli, *Die Naturwissenschaften* **1956**, 43, 495–496.
- [11] A. Afir, *J. Alloys Compd.* **1999**, 288, 124–140.
- [12] N. J. Welham, J. S. Williams, *Metall. Mater. Trans. B* **1999**, 30, 1075–1081.
- [13] W. Zhang, Z. Zhu, C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy* **2011**, 108, 177–188.
- [14] W. Kroll, *Trans. Electrochem. Soc.* **1940**, 78, 35.
- [15] M. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, 32, 330–336.
- [16] D. R. Armstrong, S. S. Borys, R. P. Anderson, US5958106A.
- [17] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1925**, 148, 345–350.
- [18] a) E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. VIII.2 Verbindungen des Wasserstoffs*, S. 295, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York; b) E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. XXV.1 Das Titan*, S. 1521, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York;
- [19] a) U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries. Aluminum*, U.S. Govt. Printing Office, Reston, VA, **2013**; b) U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries. Titanium and Titanium Dioxide*, U.S. Govt. Printing Office, Reston, VA, **2013**;
- [20] D. J. Fray, *Int. Mat. Rev* **2008**, 53, 317–325.
- [21] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. XXV.1.2 Verbindungen des Titans*, S. 1524, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [22] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. XXV.1.2 Verbindungen des Titans, Tab. 137 Halogenide, Oxide und Sulfide des Titans*, S. 1525, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [23] J. W. Mullin in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [24] G. Matz, *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38, 299–308.

- [25] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries. Iodine*, U.S. Govt. Printing Office, Reston, VA, **2013**.
- [26] L. J. Reimert, US2616784, **1952**.
- [27] F. Yang, V. Hlavacek, *Metall. Mater. Trans. B* **1998**, 29, 1297–1307.
- [28] H. Y. Sohn, L. Zhou, K. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3800–3805.
- [29] F. Yang, V. Hlavacek, *AIChE J.* **2000**, 46, 355–360.
- [30] I. Barnes, K. Becker, J. Stracke, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 594–600.
- [31] M. J. Parkington, T. A. Ryan, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1997**, 251–256.
- [32] T. A. Ryan, *Phosgene and related carbonyl halides*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [33] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. XV.1.3 Halogenverbindungen des Kohlenstoffs, Tab. 91 Kohlenstoffhalogenide, S. 891*, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [34] E. Park, O. Ostrovski, *ISIJ International* **2004**, 44, 999–1005.
- [35] R. Briggs, A. Sacco, *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 574–584.
- [36] C. Chou, C. Lin, *Brit. Ceram. Trans.* **2001**, 100, 197–202.
- [37] P. Lefort, A. Maitre, P. Tristant, *J. Alloys Compd.* **2000**, 302, 287–298.
- [38] a) A. Maitre, D. Tetard, P. Lefort, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 15–22; b) A. Maitre, P. Lefort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2311–2318;
- [39] L.-M. Berger, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 1845–1848.
- [40] H. Kwon, S. Kang, *J. Ceram. Soc. Japan* **2008**, 116, 1154–1158.
- [41] M. A. R. Dewan, G. Zhang, O. Ostrovski, *ISIJ Int.* **2010**, 50, 647–653.
- [42] M. A. Dewan, G. Zhang, O. Ostrovski, *Metall. Mater. Trans. B* **2009**, 40, 62–69.
- [43] H. Kwon, S. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 272–275.
- [44] J. Georgiev, E. Bendereva, M. Selecka, J. Durisin, S. Gyurov, R. Valov, *Powder Metall. Prog. (Kosice, Slovakia)* **2008**, 8, 320–327.
- [45] B. S. Kim, Y.-C. Woo, D. J. Kim, *Mater. Sci. Forum* **2007**, 534–536, 141–144.
- [46] G.-G. Lee, B.-K. Kim, *Mater. Trans.* **2003**, 44, 2145–2150.
- [47] G. A. Swift, R. Koc, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 3083–3093.
- [48] R. Koc, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 1049–1055.
- [49] P. d. Hoed, R. I. Edwards in *Heavy Minerals 1997*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, **1997**.
- [50] P. den Hoed, A. Luckos, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **2011**, 66, 249–263.
- [51] Y. Wang, Z. Yuan, *Int. J. Miner. Process.* **2006**, 81, 133–140.
- [52] M. A. Dewan, G. Zhang, O. Ostrovski, *Metall. Mater. Trans. B* **2010**, 41, 182–192.
- [53] C. Gao, B. Jiang, Z. Cao, K. Huang, H. Zhu, *Rare Met. (Beijing, China)* **2010**, 29, 547–551.
- [54] C. Kucukkaragoz, R. Eric, *Miner. Eng.* **2006**, 19, 334–337.
- [55] N. Setoudeh, A. Saidi, N. J. Welham, *J. Alloys Compd.* **2006**, 419, 247–250.
- [56] F. S. Pan, K. Li, A. T. Tang, Y. Wang, J. Zhang, Z. X. Guo, *Mater. Sci. Forum* **2003**, 437–438, 105–108.
- [57] P. C. Pistorius, *Scand. J. Metallurgy* **2002**, 31, 120–125.
- [58] K. S. Coley, B. S. Terry, P. Grieveson, *Metall. Mater. Trans. B* **1995**, 26, 485–494.
- [59] R. Teller, *J. Solid State Chem.* **1990**, 88, 351–367.
- [60] H. J. Wouterlood, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1979**, 29, 603–618.
- [61] M. I. El-Guindy, W. G. Davenport, *Metall. Trans.* **1970**, 1, 1729–1734.
- [62] Y. Wang, Z. Yuan, H. Matsuura, F. Tsukihashi, *ISIJ Int.* **2009**, 49, 164–170.
- [63] Y. Zhao, F. Shadman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2080–2087.

- [64] M. Vries, I. Grey, J. Fitz Gerald, *Metall. Mater. Trans. B* **2007**, 38, 267–277.
- [65] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, Z. Zhang, *J. Cryst. Growth* **2005**, 282, 402–406.
- [66] H. G. C. Fairweather, GB662577, **1951**.
- [67] N. D. Denisova, A. P. Baskova, L. V. Belyaevskaya, E. K. Safronov, *Zh. Fiz. Khim.* **1975**, 49, 1343.
- [68] J. M. Blocher, I. E. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2100–2101.
- [69] S. Scarozza, V. Piacente, *J. Alloys Compd.* **1996**, 235, 48–52.
- [70] R. J. Sime, N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 86–89.
- [71] B. Brunetti, V. Piacente, P. Scardala, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 2164–2168.
- [72] K. Bartsch, E. Wolf, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, 383, 66–73.
- [73] H. C. Andersen, L. H. Belz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4828.
- [74] H.-H. Emons, D. Kiessling, W. Horlbeck, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 488, 219–222.
- [75] T. Petzel, J. Kohle, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 438, 115–124.
- [76] E. F. Paulus, A. Gieren in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [77] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, **1993**.
- [78] X. Hou, B. T. Jones in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Ed.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [79] Henrike Rempel, *Dissertation*, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.



## 9 Anhang

### 9.1 Tabellenverzeichnis

Tab. 1 physikalische Eigenschaften von Titan .....	9
Tab. 2 Elementanteile an der Erdkruste <sup>[3]</sup> .....	10
Tab. 3 Preisentwicklung für Aluminium-Ingots und Titanschwamm zwischen 2008 und 2012 <sup>[19]</sup> .....	13
Tab. 4 Titanhalogenide <sup>[22]</sup> .....	18
Tab. 5 Tripelpunkt-Wertepaare von fünf Beispielsubstanzen .....	21
Tab. 6 Tripelpunkt-Wertepaare einiger Iodide, berechnet mit FactSage™ .....	21
Tab. 7 Siede- und Zersetzungstemperaturen von Carbonyldihalogeniden <sup>[33]</sup> .....	31
Tab. 8 Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen von Kohlenstofftetrahalogeniden <sup>[33]</sup> .....	31
Tab. 9 Röntgenfluoreszenzanalyse verschiedener Ilmenitproben (Angaben in %) .....	37
Tab. 10 eingesetzte Edukte .....	45
Tab. 11 zur Phasenanalyse verwendete ICDD-Sätze .....	51
Tab. 12 RFA-Analyse einer Ilmenitprobe (Angaben in Atom-% des Metallanteils der Gesamtprobe) .....	52
Tab. 13 Ansatzübersicht Anatas und Graphit .....	59
Tab. 14 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	60
Tab. 15 Ansatzübersicht (TiO <sub>2</sub> + TC) .....	61
Tab. 16 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen TiO <sub>2</sub> + TC .....	64
Tab. 17 Ansatzübersicht (TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ) .....	65
Tab. 18 Auswertung der Reduktionsexperimente mit Wasserstoff .....	66
Tab. 19 empirische Summenformeln der Reduktionsprodukte .....	67
Tab. 20 Ansatzübersicht (rm-TiO <sub>2</sub> + G) .....	67
Tab. 21 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen (rm-TiO <sub>2</sub> + G) .....	69
Tab. 22 Ansatzübersicht (rm-TiO <sub>2</sub> + TC) .....	70
Tab. 23 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	71
Tab. 24 Ansatzübersicht (n-TiO <sub>2</sub> + G) .....	72
Tab. 25 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	73
Tab. 26 Ansatzübersicht (n-TiO <sub>2</sub> + TC) .....	74
Tab. 27 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	75
Tab. 28 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	76
Tab. 29 Ansatzübersicht (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C) .....	77
Tab. 30 Ansatzübersicht (rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK) .....	80
Tab. 31 tabellarischer Überblick ermittelter Phasen .....	81
Tab. 32 Ansatzübersicht (FeTiO <sub>3</sub> + C) .....	82
Tab. 33 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	83
Tab. 34 Ansatzübersicht (FeTiO <sub>3</sub> + TC) .....	84
Tab. 35 tabellarische Übersicht ermittelter Phasen .....	85
Tab. 36 Ansatzübersicht CaTiO <sub>3</sub> + C .....	86
Tab. 37 Ansatzübersicht TiO <sub>2</sub> + C + I <sub>2</sub> .....	91
Tab. 38 Ansatzübersicht FeTiO <sub>3</sub> + C + I <sub>2</sub> .....	96
Tab. 39 Eisen- und Titankonzentrationen der gelösten Kühlfinger-Niederschläge .....	99
Tab. 40 Ansatzübersicht TiC + I <sub>2</sub> .....	99

## 9 Anhang

Tab. 41 Versuchsübersicht.....	100
Tab. 42 Einwaagen in mg.....	102
Tab. 43 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	102
Tab. 44 Einwaagen.....	103
Tab. 45 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	103
Tab. 46 Einwaagen.....	104
Tab. 47 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	105
Tab. 48 Einwaagen.....	105
Tab. 49 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	106
Tab. 50 Einwaagen.....	106
Tab. 51 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	107
Tab. 52 Einwaagen.....	107
Tab. 53 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	107
Tab. 54 Einwaagen.....	108
Tab. 55 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	108
Tab. 56 Einwaagen.....	108
Tab. 57 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	109
Tab. 58 Einwaagen.....	109
Tab. 59 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	110
Tab. 60 Einwaagen.....	110
Tab. 61 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse .....	111
Tab. 62 Auftreten von $\text{Ti}_2\text{O}_3$ in Versuchsreihen mit $\text{TiO}_2 + \text{C}$ .....	112
Tab. 63 Auftreten von $\text{Ti}_2\text{O}_3$ in Versuchsreihen mit $\text{TiO}_2 + \text{TC}$ .....	112
Tab. 64 Tripelpunktwertepaare für verschiedene Iodide und Iod berechnet mit FactSage™ .....	118

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 die fünf Teilschritte des etablierten Herstellungsprozesses.....	11
Abb. 2 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur.....	12
Abb. 3 Ausschnitt aus dem Vernetzungsschema Teilprojekt 4.....	15
Abb. 4 Vergleich zwischen herkömmlichen Verfahrensschritten und dem Konzept bei der Antragsstellung	16
Abb. 5 Antragskonzept im Überblick.....	17
Abb. 6 Ausschnitt eines Zustandsdiagramms am Tripelpunkt .....	20
Abb. 7 Phasendiagramm eines Reinstoffes mit Wegpunkten für echte und pseudo-Sublimation (nach MULLIN <sup>[23]</sup> ) .....	23
Abb. 8 Stoffmengenanteile wichtiger Phasen im Gemisch TiO <sub>2</sub> , C, I <sub>2</sub> und Ar. ....	30
Abb. 9 Zersetzung von TiI <sub>4</sub> bei hohen Temperaturen .....	36
Abb. 10 allgemeine Phasendiagramme für einen sublimierenden Stoff .....	38
Abb. 11 Dampfdruck von TiI <sub>4</sub> zwischen 100 und 377 °C .....	39
Abb. 12 Dampfdruck von FeI <sub>2</sub> zwischen 20 und 580 °C.....	40
Abb. 13 Dampfdruck von AlI <sub>3</sub> zwischen 86 und 372 °C .....	41
Abb. 14 Dampfdruck von SiI <sub>4</sub> zwischen 100 und 300 °C.....	42
Abb. 15 Dampfdruck von CaI <sub>2</sub> zwischen 650 und 950 °C .....	43
Abb. 16 Dampfdrücke von TiI <sub>4</sub> , AlI <sub>3</sub> und SiI <sub>4</sub> zwischen 100 und 200 °C .....	44
Abb. 17 Beugung des Röntgenstrahls an Gitterebenen <sup>[76]</sup> .....	46
Abb. 18 Reflexe von Glucose .....	46
Abb. 19 Reflexe von Natriumchlorid .....	46
Abb. 20 Substanz mit größerem amorphen Anteil.....	47
Abb. 21 Substanz mit ausgeprägter Kristallinität .....	47
Abb. 22 Röntgenpulverdiffraktometer Stoe Stadi-P mit zwei Messständen .....	48
Abb. 23 Messstand mit Linear-PSD .....	48
Abb. 24 Messstand mit Image-Plate-PSD .....	48
Abb. 25 unkorrigiertes Diffraktogramm .....	49
Abb. 26 Diffraktogramm nach der Hintergrundkorrektur und Beschneidung.....	50
Abb. 27 geglättetes Diffraktogramm.....	50
Abb. 28 Schema der Plasmafackel mit Kupferspule, Flammenzonen und Temperaturangaben <sup>[78]</sup> .....	53
Abb. 29 ICP-OES Spectroflame Spectro .....	53
Abb. 30 c-E-Diagramm mit Kalibriergerade zur Bestimmung einer unbekannten Konzentration.....	55
Abb. 31 Physisorptionsisothermen nach LANGMUIR und BRUNAUER-EMMET-TELLER .....	55
Abb. 32 schematische Darstellung von Adsorptions- und Desorptionsschichten .....	56
Abb. 33 Adsorptions- und Desorptionisotherme .....	57
Abb. 34 Apparatur zur Thermolyse von Saccharose .....	58
Abb. 35 Diffraktogramm eines thermolysierten Titandioxid-Saccharose-Gemisches .....	58
Abb. 36 Pulverdiffraktogramme (TiO <sub>2</sub> + G) .....	60
Abb. 37 Pulverdiffraktogramm PSP 01.....	62
Abb. 38 Pulverdiffraktogramm PSP 02 .....	63
Abb. 39 Pulverdiffraktogramm PSP 04.....	63
Abb. 40 Pulverdiffraktogramme TiO <sub>2</sub> + TC .....	64
Abb. 41 Anatas (1), PSP 32 (2), PSP 33 (3), PSP 34 (4), PSP 35 (5), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6) im Farbvergleich .....	66
Abb. 42 Pulverdiffraktogramme (rm-TiO <sub>2</sub> + G).....	68

Abb. 43 Pulverdiffraktogramme (rm-TiO <sub>2</sub> + TC) .....	71
Abb. 44 Pulverdiffraktogramme (n-TiO <sub>2</sub> + G) .....	73
Abb. 45 Pulverdiffraktogramme 900 – 1400 °C (n-TiO <sub>2</sub> + TC).....	75
Abb. 46 Pulverdiffraktogramme 1100 – 1300 °C (n-TiO <sub>2</sub> + TC).....	76
Abb. 47 Pulverdiffraktogramm PSP 03 .....	78
Abb. 48 Pulverdiffraktogramm PSP 05 .....	78
Abb. 49 Pulverdiffraktogramm PSP 05a .....	79
Abb. 50 Pulverdiffraktogramme (rm-FeTiO <sub>3</sub> + HK) .....	81
Abb. 51 Pulverdiffraktogramme (FeTiO <sub>3</sub> + G).....	83
Abb. 52 Pulverdiffraktogramme FeTiO <sub>3</sub> + TC.....	85
Abb. 53 Pulverdiffraktogramme CaTiO <sub>3</sub> + G .....	87
Abb. 54 LANGMUIR-Isotherme für normales TiO <sub>2</sub> .....	88
Abb. 55 LANGMUIR-Isotherme für nano-Anatas.....	89
Abb. 56 LANGMUIR-Isotherme von reaktiv gemahlenem Anatas.....	90
Abb. 57 Schematische Darstellung der für PSP 42 benutzen Apparatur.....	91
Abb. 58 Pulverdiffraktogramm PSP 42 .....	92
Abb. 59 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	93
Abb. 60 Pulverdiffraktogramm PSP 60 .....	95
Abb. 61 Pulverdiffraktogramm PSP 61 .....	96
Abb. 62 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	97
Abb. 63 Pulverdiffraktogramm PSP 58 .....	98
Abb. 64 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	101
Abb. 65 PSF 13 nach der Erhitzung .....	104
Abb. 66 Raschigringe mit farbigen Niederschlägen nach der Sublimation (Foto: Lisa Lehnecke) .....	110
Abb. 67 Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	116
Abb. 68 schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	117
Abb. 69 Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur .....	120

## 10 Schlusswort

---

Endlich geschafft! Was für ein schönes Gefühl es doch ist, nach fast zehn Jahren in Clausthal mit einem fordernden und spannenden Chemiestudium und der Zeit als forschender und lehrender Mitarbeiter hier in der AC das Zeugnis der wissenschaftlichen Arbeit verfasst und eingereicht zu haben und kurz davor zu sein, ein neues Häkchen hinter ein Lebensziel machen zu können. Diese zehn Jahre und all die Freunde, Kollegen und Professoren haben mich für mein Leben geprägt und ihnen allen gebührt mein Dank und meine Anerkennung. In Professor Adam habe schon früh in meinem Studium nicht nur einen Chef gefunden, sondern auch einen Mentor und Förderer. Ich danke ihm für seine Gutachten, die mir geholfen haben, zwei Stipendien zu erhalten. Ich danke ihm auch für die mittlerweile acht Jahre gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit. Und selbstverständlich bin ich auch dankbar für das interessante und zukunftssträchtige Thema meiner Doktorarbeit, das sich inzwischen auch auf meinem Nummernschild eingepägt hat. Das Institut hätte in den letzten Jahren sicher nicht so gut zusammengehalten, wenn Mimoza nicht gewesen wäre. Ihr danke ich an dieser Stelle für ihren Einsatz für den Arbeitskreis, die ehrlichen Gespräche, ihre direkte Art und für die Übernahme des Koreferats meiner Doktorarbeit. Ich habe in den acht Jahren hier am Institut mit vielen Menschen zusammengearbeitet. Ihnen allen danke ich für die gute Zusammenarbeit, die erheiternden Gespräche im Kaffeeraum und das gute Klima hier im Institut.

Auch wenn die letzten 10 Jahre meines Lebens vor allem durch die Chemie geprägt worden, gibt es auch noch einen anderen Teil in meinem Leben, nämlich meine Familie. Sie hat mich nicht nur so gut erzogen, dass nach der Schule allein in der großen, weiten Welt, soweit man das von Clausthal sagen kann, gut zurechtgekommen bin, sondern auch immer moralisch und finanziell unterstützt. Mein zu Hause auf Rügen ist für mich nach wie vor ein Ort der Erholung und des angenehmen familiären Klimas, an den ich zwar selten aber sehr gerne zurückkehre.

Die letzten vier Jahre wären wahrscheinlich nur halb so schön gewesen, wenn ich meine liebe Freundin Nadine nicht kennengelernt hätte. Sie hat mich während meiner gesamten Promotion begleitet und ich wünsche mir, dass wir auch den Rest unseres Lebens gemeinsam bestreiten werden. Die vielen schönen Stunden mit ihr haben mein Leben bereichert und wertvoller gemacht und ich bin dankbar dafür, sie als wahre Freundin und Lebenspartnerin gewonnen zu haben.

Zum Schluss will ich auch allen meinen Studienfreundinnen und –freunden, meinen ehemaligen Mitbewohnern und Flurnachbarn für die vielen Stunden Doppelkopf, die interessanten Diskussionen um Gott und die Welt, die kulinarischen Experimente und die gemütlichen Wein- und Video-Abende danken.

Es war, es ist und es bleibt eine unvergessliche Zeit.



# Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Name: Philipp Schlender  
Adresse: Am Ehrenhain 8  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld  
Telefon: +49 (0) 1775526120  
Email: schlender@iaac.tu-clausthal.de  
Geburtsdatum: 22.12.1984  
Geburtsort: Burgstädt  
Nationalität: deutsch

## Berufserfahrung

Technische Universität Clausthal	10.2013 – heute	<b>Lehrbeauftragter und Praktikumsleiter</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Lehrauftrag für eine Grundlagenvorlesung über allgemeine und anorganische Chemie</li><li>- Leitung eines anorganisch-chemischen Praktikums für Nichtchemiker</li></ul>
	10.2006 – 09.2013	<b>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Bedienung und Wartung eines Röntgenpulverdiffraktometers, von Handschuhboxen und Hochtemperaturöfen</li><li>- Rechenübungen und Tutorien für 5 – 100 Studierende,</li><li>- Laborassistent und Durchführung von Fachgesprächen</li><li>- Erstellung von Skripten und Folienpräsentationen</li></ul>
University of Waterloo, ON, Canada	01.2010 – 04.2010	<b>Forschungspraktikant</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Forschungspraktikum im Arbeitskreis von Prof. Holger Kleinke,</li><li>- Forschungsgebiet: Thermoelektrische Materialien</li></ul>

## Ausbildung und Studium

Technische Universität Clausthal	10.2009 – heute	<b>Promotionsstudium im Bereich der anorganischen Chemie</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- im Arbeitskreis von Prof. Arnold Adam</li><li>- Forschungsgebiet: Carbohalogenierung und Sublimationsreaktionen</li><li>- Abschluss: Promotion voraussichtlich im Frühjahr 2014</li></ul>
----------------------------------	-----------------	--

	10.2004 – 10.2009	<b>Diplomstudiengang Chemie</b>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vertiefungsrichtung: anorganische Chemie</li> <li>- Abschluss: Diplom, Note 1,2</li> </ul>
Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium, Bergen auf Rügen	07.1994 – 07.2003	<b>Gymnasium</b>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Leistungskurse Mathematik und Chemie</li> <li>- Abschluss: Abitur, Note 2,0</li> </ul>

## Stipendien und Auszeichnungen

2006	Preis des GDCh-Ortsverbandes Harz für das beste Chemie-Vordiplom 2006
06.2005 – 10.2009	Stipendium der Konrad-Adenauer-Stiftung
01.2010 – 04.2010	Go-Out-Stipendium der TU Clausthal für das Forschungs-Praktikum an der University of Waterloo

## Persönliche Fähigkeiten

Weiterbildung:	<b>Zentrum für Hochschuldidaktik und Qualitätsmanagement</b> , Technische Universität Clausthal
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme am Zertifikatsprogramm für Hochschuldidaktik (Abschluss voraussichtlich 04.2015)</li> <li>- Teilnahme an den Workshops „Labordidaktik“, „Kreativität in der Lehre“ und „Stimme macht Erfolg“</li> </ul>
Sprachen:	<b>Muttersprache</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Deutsch (hervorragende Kenntnisse)</li> </ul>
	<b>weitere Sprachen</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Englisch (gute Kenntnisse, 8 Jahre Schulunterricht)</li> <li>- Spanisch (grundlegende Kenntnisse, 3 Semester Sprachkurs an der Universität)</li> </ul>

## Aktivitäten und Interessen

Interessen:	Wissenschaft und Forschung, aktuelles politisches und gesellschaftliches Tagesgeschehen, philosophische und ethische Fragestellungen, Automobile
Ehrenamtliche Tätigkeiten:	3 Jahre Mitglied des Studierendenparlaments, davon 2 Jahre als Präsident, 4 Jahre Mitarbeit in der Studienkommission der Fakultät

## Publikationen

1. Bangarigadu-Sanasy, Cheriyeath, Schlender, Kleinke, *J. Alloys Comp.* **2013**, 549, 126-134.